

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 14 MARS 1932.

PRÉSIDENCE DE M. ROBERT BOURGEOIS.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. le **MINISTRE DE L'INSTRUCTION PUBLIQUE ET DES BEAUX-ARTS** adresse ampliation du décret, en date du 11 mars 1932, qui porte approbation de l'élection que l'Académie a faite de M. **HENRI VILLAT** pour occuper dans la Section de Mécanique la place vacante par le décès de M. *G. Königs*.

Il est donné lecture de ce décret.

CHRONOMÉTRIE. — *Sur les horloges parlantes destinées à la distribution téléphonique de l'heure.* Note de M. **ERNEST ESCLANGON**.

La connaissance de l'heure exacte est devenue pour le public une nécessité de plus en plus impérieuse. Aussi dans les grandes villes surtout, les services horaires qui ont dû être organisés, se montrent de plus en plus chargés. C'est ainsi qu'à l'Observatoire de Paris, les demandes d'heure par téléphone sont actuellement si nombreuses, que les lignes téléphoniques de cet établissement sont, dans la matinée principalement, presque entièrement bloquées par ce service.

Quand, à la fin de 1929, nous fûmes appelé à la direction de l'Observatoire, il nous apparut qu'une amélioration capitale dans cet ordre d'idées pouvait être réalisée par la substitution d'une méthode entièrement automatique aux indications verbales fournies par un employé préposé à ce service et transmises par téléphone.

Un moyen simple se présentait, c'était la réalisation d'une *horloge par-*

lante, énonçant à intervalles rapprochés (de 10 à 15 secondes) l'heure exacte, cela d'une manière permanente, énonciation pouvant être perçue par transmission téléphonique à tout instant et à la fois par un nombre quelconque de correspondants.

L'emploi de disques phonographiques n'était pas pratique pour un appareil à fonctionnement continu; mais une méthode se prêtait aisément à cette condition de continuité; c'est celle de l'enregistrement photographique de la voix avec transmission *optique* sur cellule photo-électrique, amplification consécutive des courants électriques ainsi engendrés, lesquels sont utilisés directement par les appareils téléphoniques ordinaires et reproduisent la voix enregistrée. C'est, en définitive, la méthode du film parlant.

Il n'y a plus ici ni frottement, ni contact matériel, ni par conséquent usure; l'usage devient indéfini dans sa perfection primitive.

Une énonciation verbale d'heure peut se décomposer en plusieurs parties : des mots ou parties de phrases fixes indépendants de l'heure énoncée; des parties variables, correspondant, soit au nombre d'heures, soit à celui des minutes, soit à celui des secondes. Il suffit, une fois enregistrées ces diverses parties, d'imaginer un mécanisme, *synchronisé par une horloge de précision*, qui les fasse se présenter, pour la reproduction, dans l'ordre voulu et au moment voulu, réalisant ainsi l'énonciation complète. Pour donner enfin toute la précision possible à l'indication verbale, sans nuire cependant à la clarté, il est avantageux de faire suivre l'énonciation parlée de tops courts donnés directement par la pendule directrice et dont l'interprétation correspond à l'indication formulée verbalement.

Plusieurs constructeurs s'offrirent pour étudier et réaliser la mise au point d'horloges parlantes basées sur ces principes directeurs, en utilisant les méthodes photo-électriques, et toutes les indications nécessaires furent données sur les conditions essentielles à réaliser.

Actuellement, deux horloges de ce genre ont été construites. L'une a été étudiée par M. Édouard Belin. L'enregistrement photographique du son est porté par quatre *disques* de verre, tournant à raison de un tour par seconde. Sur chaque disque, l'enregistrement est disposé suivant des cercles concentriques, chaque cercle correspondant à une certaine partie de la phrase complète à prononcer. Devant chaque disque est placé un autre disque métallique percé de fenêtres pouvant découvrir, en livrant passage à un rayon lumineux, tel ou tel de ces cercles d'enregistrement. L'ensemble des quatre disques est combiné pour fournir une énonciation complète de l'heure. Les rayons lumineux ayant traversé à tour de rôle les fenêtres,

tombent sur une même cellule photo-électrique, ce qui assure une parfaite unité d'intensité sonore aux fragments de phrase provenant des divers disques.

L'heure est énoncée quatre fois par minute, mais sous deux formes différentes. A la seconde 10, énonciation de l'heure, la minute et les secondes (seconde 10) suivie d'un comptage net et verbal des secondes suivantes 12, 13, 14, 15.

La seconde 30 est définie d'une manière très précise par trois tops courts, le dernier correspondant exactement à la seconde 30; ces trois tops et leur signification sont annoncés verbalement et chaque fois quelques secondes avant la seconde 30.

A la seconde 40, énoncé analogue à celui de la seconde 10 avec comptage verbal des secondes suivantes 42, 43, 44, 45. La seconde zéro est définie par quatre tops, dont le dernier correspond exactement à la seconde zéro, ces tops et leur signification étant toujours annoncés quelques secondes à l'avance. Ces formes d'énonciation que nous avons soigneusement étudiées réalisent à la fois le maximum de clarté et de précision.

La transmission de trois ou quatre tops, annoncés quelques secondes à l'avance, en provoquant une impression de rythme rapidement saisi et évitant tout effet de surprise, permet sur le dernier top une comparaison précise avec une horloge dont on désire connaître, avec grande exactitude, l'avance ou le retard.

La seconde horloge parlante actuellement réalisée a été étudiée et construite par la maison Brillié sous la direction technique de M. Nimier, assisté de M. Legoff. Le dispositif mécanique est quelque peu différent de celui de la précédente.

L'horloge se compose essentiellement d'un *tambour* tournant d'un mouvement uniforme synchronisé par une pendule de précision. Le tambour porte trois séries d'enregistrements analogues à ceux des films parlants, 24 pour les heures, 60 pour les minutes, 6 pour les secondes.

Parallèlement à l'axe du tambour, se déplacent trois reproducteurs; le premier pour les heures, le second pour les minutes, le troisième pour les secondes; grâce à un jeu de leviers et de cames, chaque reproducteur se trouve, à chaque instant, en face de l'enregistrement correspondant à l'heure à énoncer.

Les reproducteurs utilisent le matériel étudié par les établissements Philips pour les films parlants. Ils comprennent une lampe à filament rectiligne, un objectif qui projette sur l'enregistrement l'image du filament;

la lumière diffusée plus ou moins par les parties plus ou moins sombres de l'enregistrement est reçue par une cellule photo-électrique et une amplificatrice. Une amplification commune à tous les reproducteurs recueille et amplifie le courant fourni à tour de rôle par chacun de ces derniers, et permet l'écoute au téléphone et même en haut parleur.

L'heure est donnée six fois par minute, aux secondes 0, 10, 20, 30, 40, 50; les secondes indiquées sont précisées dans le temps chacune par un top qui suit immédiatement l'énonciation, top donné directement par la pendule directrice synchronisante, ce qui en assure la parfaite exactitude en se prêtant par ailleurs aux comparaisons horaires de précision.

Ces horloges seront installées prochainement à l'Observatoire de Paris et affectées, avec le concours de l'Administration des Postes, à la distribution téléphonique de l'heure au public.

ELECTRO-OPTIQUE. — *Sur les propriétés optiques du nitrobenzène en couche mince soumis à une tension électrostatique.* Note de MM. **A. COTTON** et **H. MOUTON**.

Le phénomène électro-optique de Kerr suit, comme l'ont montré Abraham et Lemoine, Gutton, Pauthenier et d'autres encore depuis, les variations du champ qui lui donne naissance avec des retards extrêmement faibles, inférieurs au cent-millionième de seconde. On a rencontré des exceptions à cette règle, mais les liquides étudiés n'étaient alors pas homogènes; ils renfermaient des poussières anisotropes dont la présence conférerait au liquide des propriétés rappelant celles des liqueurs mixtes ⁽¹⁾.

⁽¹⁾ Par exemple Leiser avait signalé qu'il n'avait pu faire de mesures de la constante de Kerr du *safrol*, ce liquide présentant toujours des biréfringences rémanentes très gênantes. Or MM. Pauthenier et Barth, étudiant récemment ce composé, n'ont pas rencontré du tout cette difficulté, leur liquide étant sans doute privé de particules en suspension (*Comptes rendus*, 192, 1931, p. 352).

Au cours de ses recherches sur le phénomène de Kerr dans des alcools purs très visqueux, S. C. Sirkar, au laboratoire de C. V. Baman, a observé des faits qui doivent peut-être être rapprochés de ceux que nous signalons ici, et qui eux aussi sont distincts d'après lui de la biréfringence électrique. S. C. Sirkar précise qu'il n'observait ces faits qu'avec des champs oscillants de très haute fréquence. Mais en observant entre nicols croisés une cuve de Kerr ordinaire pleine de nitrobenzène, et soumise soit à une tension alternative à basse fréquence, soit à une tension *constante*, nous avons noté de même des traits brillants indiquant la surface des électrodes et des changements progressifs dans l'intensité lumineuse au voisinage. La dissymétrie observée dans le cas d'un champ constant suggère une intervention des ions électrolytiques.

Cependant nous avons fait, il y a longtemps déjà, une expérience qui montre que le nitrobenzène soumis, à la température ordinaire, à une tension électrostatique (alternative), peut dans certaines conditions manifester une biréfringence qui s'établit progressivement lorsqu'on crée la tension indiquée et laisse un résidu au moment où on la supprime. Mais il faut, pour observer ce phénomène, modifier nettement les conditions expérimentales dans lesquelles on se place ordinairement pour observer le phénomène de Kerr. On forme pour cela une cellule mince en appliquant l'une contre l'autre deux lamelles couvre-objet de 2^{cm} de côté. Ces lames entre lesquelles on placera le liquide sont séparées l'une de l'autre par deux bandes très minces d'étain ou de platine ; celles-ci, disposées en prolongement l'une de l'autre, laissent entre leurs côtés en regard et dans la partie centrale des lames un intervalle de 6^{mm} par exemple. Plus longues que les couvre-objets et les dépassant respectivement sur leurs côtés opposés, ces bandes métalliques sont destinées aussi à servir d'électrodes. Des bandes de papier collées sur les bords des lames de verre maintiennent serré l'ensemble de ces lames et des bandes de métal. Il est bon au préalable de superposer aux bandes de métal de minces cales de mica clivé : dans ces conditions l'espace libre entre les lames en leur centre a une épaisseur, de 1 à 2 dixièmes de millimètre, qui est mieux définie.

La cuve mince étant ainsi préparée, on la dispose, sur un support isolant, normalement à un faisceau de lumière monochromatique polarisée à 45° de la direction des bords en regard des bandes de métal. A la suite, on met un quart d'onde et un analyseur à pénombres, comme s'il s'agissait de mesurer une biréfringence de Kerr. On met entre les deux lames une goutte de nitrobenzène qui s'y maintient par capillarité, même si les couvre-objets sont disposés verticalement. On établit alors entre les deux électrodes une différence de potentiel alternative de 2000 à 3000 volts obtenue en élevant la tension du secteur par un transformateur. Une biréfringence s'établit progressivement et paraît se fixer en 2 à 3 minutes, indiquant une sorte de saturation. Les valeurs limites ainsi obtenues, qui semblent correspondre à un état de régime à peu près défini, croissent avec la valeur de la tension appliquée et suivant une loi approximativement parabolique. Les angles β mesurant les biréfringences sont voisins de 10 minutes pour 1000 volts, de 42 et 64 minutes pour 2000 et 2500 volts. On n'observe rien de semblable si l'on ne met pas de nitrobenzène entre les lamelles de verre.

Le phénomène ainsi observé se distingue du phénomène de Kerr proprement dit, non seulement par la lenteur avec laquelle il s'établit, mais par le

fait qu'il faut bien 2 à 3 minutes pour qu'il disparaisse après la suppression du champ. D'autre part la grandeur de la biréfringence constatée est bien supérieure à celle qu'on pourrait attendre d'une couche de nitrobenzène aussi mince placée dans un champ électrostatique uniforme. A vrai dire, dans le cas envisagé, le champ est loin d'être uniforme entre les bandes de métal terminées par des arêtes vives.

Nous nous bornerons à la description de l'expérience : elle va servir en effet de point de départ à des recherches complémentaires qui permettront sans doute d'en préciser l'explication. Si nous publions dès maintenant cette observation, c'est qu'elle montre que, pour observer avec pureté et sans résidu le phénomène de Kerr avec le nitrobenzène, il faut avoir soin d'éloigner des plateaux du condensateur immergé les glaces terminales limitant la cuve de Kerr ⁽¹⁾. Cette remarque a un certain intérêt d'ordre pratique en raison des applications qu'on fait maintenant du phénomène Kerr, notamment dans des appareils de télévision.

GÉOLOGIE SOUS-MARINE. — *Interprétation des dépôts de phosphate de chaux, dragués sur l'Agulhas-Bank, au Sud du Cap de Bonne-Espérance. Note de M. L. CAYEUX.*

La croisière du *Challenger* (1873-1876) compte à son actif la découverte de concrétions phosphatées dans les sédiments marins qui s'accumulent de nos jours. De tous les points où elle a dragué des nodules de phosphate de chaux, le plus important, et de beaucoup, correspond à l'Agulhas-Bank, au large du Cap de Bonne-Espérance. Le *Challenger*, puis *La Gazelle* et *La Valdivia*, et surtout les dragages exécutés par le Département d'Agriculture du Cap, sous la direction du Dr Gilchrist, y ont mis en évidence un véritable gisement de phosphate de chaux. Cette découverte était d'autant plus instructive qu'elle paraissait devoir éclairer la genèse du phosphate de chaux dans les mers anciennes. En fait, c'est elle qui a toujours été invoquée, lorsqu'il s'est agi d'expliquer le mécanisme de la concentration du phosphate de chaux au cours des temps géologiques.

(1) Nous avons indiqué, sans explications, que cette précaution était nécessaire en décrivant les appareils que nous utilisions (*Annales de Ch. et de Phys.*, 8^e série, 20, 1910, p. 210).

Les travaux de J. Murray et A.-F. Renard ⁽¹⁾, et avant tout les recherches détaillées de M. L.-W. Collet ⁽²⁾, puis une brève analyse de Sir John Murray, en collaboration avec M. E. Philippi ⁽³⁾, ont fait connaître les matériaux dragués dans plusieurs de leurs caractères essentiels.

L'étude d'une série de nodules ramenés de profondeurs comprises entre 88 et 1024^m, que je dois à l'obligeance de M. L. Gill, Directeur du South African Museum du Cap, m'a conduit à une interprétation nouvelle du gisement de l'Agulhas-Bank, fondée sur de nombreuses observations dont je ne retiendrai ici que les principales :

1° Les sédiments qui s'accumulent aujourd'hui sur l'Agulhas-Bank et ses abords sont constitués par des sables verts typiques. En conséquence, si les nodules dragués se rapportent à l'époque actuelle, comme l'admettent J. Murray et A.-F. Renard, puis M. L.-W. Collet, ils doivent refléter l'image du fond sur lequel ils prennent naissance, et, partant, se résoudre en sables verts agglutinés par du phosphate de chaux. Tel n'est pas le cas général, et tant s'en faut. Nombreuses sont les concrétions qui dérivent d'anciens calcaires phosphatés. Et ces calcaires de composition minérale et organique très variée représentent jusqu'à des *vases à Globigérines phosphatisées*.

De plus, une station donnée réunit des nodules procédant de calcaires engendrés dans des conditions extrêmement différentes. Un exemple de cette association, intéressant entre tous, correspond à la station 14355, dite du Cap Saint-Blaize, d'une profondeur de 192^m, qui a fourni des nodules à grands Foraminifères benthiques et Bryozoaires, ainsi que les nodules issus d'une vase à Globigérines. Dans l'impossibilité d'entrer ici dans le détail d'une démonstration, je me borne à formuler deux conclusions :

A. Le gisement de l'Agulhas-Bank est formé pour partie de matériaux tout à fait étrangers aux sables verts sur lesquels ils reposent et, pour tout dire, *remaniés*.

B. L'analyse comparée des sables verts et des matériaux remaniés nous enseigne que *les nodules, empruntés à des roches mères calcaires, dérivent de*

(1) J. MURRAY et A. F. RENARD, *Deep Sea Deposits (Report of the Scientific Results of the exploring Voyage of H. M. S. Challenger, 1891. Phosphatic Concretions, p. 391-400, pl. XX).*

(2) L. W. COLLET, *Les concrétions phosphatées de l'Agulhas-Bank (Proc. Roy. Soc. Edinburgh, 25, 1905, p. 862-893); Ibid., Les dépôts marins, 1908. Les concrétions phosphatées, p. 194-213.*

(3) SIR JOHN MURRAY et Prof. E. PHILIPPI, *Die Grundproben der « Deutschen Tiefsee-Expedition 1898-1899 »*, 20, 1908, p. 181-187, pl. XXII.

dépôts qui ont pris naissance à des profondeurs plus grandes que celles où ils ont été trouvés. Et, pour tout dire, on a dragué des matériaux d'origine pélagique dans un sédiment terrigène.

2° A la notion de *remaniement sous-marin*, s'en ajoute une autre, également formulée pour la première fois en ce qui concerne les fonds actuels, je veux parler d'un *ravinement sous-marin* particulièrement instructif. Un nodule, dragué à 304^m (station Vasco de Gama), est composé de deux roches foncièrement distinctes; l'une est un calcaire phosphaté à Foraminifères et Bryozoaires, tandis que l'autre réalise tous les caractères d'un sable vert typique dont les éléments sont cimentés par du phosphate de chaux. Observons que le passage d'une roche à l'autre se fait de façon brusque et que pas un seul élément du calcaire phosphaté ne franchit la ligne de suture. Le calcaire et le sable vert phosphaté sont effectivement séparés par une surface de ravinement qu'on ne saurait imaginer plus nette, et leurs rapports sont tels que c'est indubitablement le calcaire qui a été raviné. L'échantillon, en question, détaché au contact même des deux formations sous-marines, a enregistré une véritable rupture d'équilibre, laquelle a superposé un sédiment terrigène à un calcaire de haute mer.

Ces observations prouvent à l'évidence que la région a été le théâtre d'importants changements bathymétriques. Tout démontre l'intervention d'un mouvement d'exhaussement de grande amplitude — se confondant ou non avec un mouvement négatif — lequel a relevé des fonds calcaires de types variés allant jusqu'aux vases à Globigérines. Ce mouvement, qui a mis fin au dépôt des calcaires et inauguré la formation des sables verts, a provoqué des phénomènes d'érosion, d'arrachement, d'entraînement et de brassage de matériaux. La phosphatisation rentre dans ce complexe de phénomènes, dont nous retrouverons l'équivalent en étudiant les phosphates sédimentaires anciens, toujours en liaison étroite avec la manifestation de grandes perturbations sous-marines.

A la lumière de ces faits, qui ne sont pas les seuls à témoigner dans le même sens, il est de toute évidence que la genèse des nodules phosphatés de l'Agulhas-Bank sort des limites des temps modernes. La vérité est que *le gisement sous-marin de l'Agulhas-Bank constitue en quelque sorte le dernier terme de l'importante succession de dépôts phosphatés qui s'échelonnent presque d'un bout à l'autre des temps géologiques.*

Les données manquent pour lui assigner un âge même approximatif. A mon avis, son origine remonte au moins au Pléistocène, et il se peut qu'elle se réclame de l'époque tertiaire. Sir John Murray, modifiant son opinion

première, qui faisait rentrer ces phosphates dans les dépôts actuels, a conclu avec E. Philippi, sans motiver sa nouvelle orientation, qu'ils datent au plus du Tertiaire récent.

Quoi qu'il en soit, il est aujourd'hui avéré que le gisement de l'Agulhas-Bank ne peut éclairer en rien la formation des phosphates de la série sédimentaire ancienne. A l'inverse de ce qu'on pouvait supposer, ce gisement n'est intelligible qu'après avoir étudié les phosphates de chaux secondaires et tertiaires.

Parcil résultat, tout négatif qu'il est, ne doit pas détourner notre attention d'un fait d'importance. C'est qu'il est possible, grâce aux matériaux dragués par le département d'Agriculture du Cap, d'entreprendre pour la première fois, une étude de géologie sous-marine, appliquée, non à une mer intérieure et de faible profondeur comme la Manche, mais à des fonds sous-océaniques, voire même à d'anciens sédiments de haute mer.

Le gisement de l'Agulhas-Bank, une fois rejeté dans le passé, on est tout naturellement amené à se demander s'il existe réellement des nodules phosphatés de formation actuelle. A vrai dire, les très rares documents fournis sur les nodules dragués dans l'Océan Atlantique, par exemple, sont loin de suffire pour dissiper tous les doutes qu'il est maintenant légitime de concevoir à ce sujet. Bref, la formation de concrétions phosphatées à l'époque actuelle ne me paraît pas démontrée.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Nouvelle méthode générale de condensation des cétones.* Note ⁽¹⁾ de MM. V. GRIGNARD et J. COLONGE.

La condensation des cétones a exercé depuis longtemps l'activité des chimistes. Cependant, jusqu'à ces dernières années, les méthodes employées se heurtaient toutes à la même difficulté : la condensation n'était réalisable que sur les cétones en $-\text{CH}^2-\text{CO}-\text{CH}^3$ ou $\text{Ar}-\text{CO}-\text{CH}^3$. Un premier pas en avant fut réalisé par Grignard et Fluchaire ⁽²⁾ qui montrèrent qu'avec les alcoolates magnésiens mixtes, il était possible de condenser des cétones comme la diéthyl-, la dipropylcétone, et aussi la méthyl sec-butylcétone (Grignard et Colonge). On obtenait ainsi le cétol, mais les rendements étaient médiocres et paraissaient s'abaisser très vite quand le nombre des atomes de carbone augmentait.

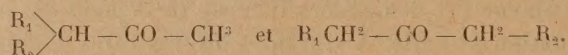
⁽¹⁾ Séance du 7 mars 1932.

⁽²⁾ *Ann. Chim.*, 9, 1928, p. 5.

Grignard et Colonge ⁽¹⁾ reconnurent ensuite qu'en employant, au lieu de l'acide chlorhydrique, l'acide bromhydrique ou l'acide iodhydrique gazeux et secs, le domaine de la condensation n'était peut-être pas très élargi, mais les rendements étaient notablement améliorés. C'est ainsi que, sans tenir compte de la cétone récupérable, ils obtinrent, par l'emploi de l'acide bromhydrique, les coefficients de transformation suivants : avec la méthyl sec-butylcétone 40 pour 100, avec la butyrone 26 pour 100, avec la propiophénone 22 pour 100.

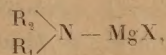
Mais ici l'agent de condensation est notablement plus énergique que dans la méthode précédente et l'on obtient directement la cétone éthylénique, sans arrêt au cétol.

Ces deux méthodes, et surtout la seconde, furent étudiées par J. Colonge ⁽²⁾ et la conclusion fut qu'un notable progrès était, dès lors, réalisé puisque la condensation était devenue possible, pratiquement, pour toutes les cétones de formules générales :



Certaines réactions secondaires observées par d'autres auteurs, au cours de réactions magnésiennes sur les amides, nous avaient donné à penser qu'elles pouvaient être provoquées par l'amino-magnésien qui prend naissance.

Or, depuis leur découverte par L. Meunier ⁽³⁾, les amino-magnésiens de formule générale



dans laquelle R_1 et R_2 peuvent être de l'hydrogène ou des radicaux hydrocarbonés monovalents), n'ont fait l'objet que d'un petit nombre d'applications : préparation d'amides par action sur les éthers-sels ⁽⁴⁾, d'imines par action sur les aldéhydes ⁽⁵⁾, d'acides aminés nucléaires par carbonatation et transposition ultérieure ⁽⁶⁾, de divers produits azotés (hydrobenzamide, diméthylpyrrol) par réaction sur le benzaldéhyde et sur l'acétylacétone ⁽⁷⁾.

⁽¹⁾ *Comptes rendus*, 190, 1930, p. 1349.

⁽²⁾ *Thèse d'Univ.*, Lyon, 1930.

⁽³⁾ *Bull. Soc. chim.*, 29, 1903, p. 314.

⁽⁴⁾ BODROUX, *Bull. Soc. chim.*, 33, 1906, p. 519; TSCHELINZEFF et M. VYCHINSKAIA, *J. Soc. Ch. R.*, 36, 1904, p. 1561.

⁽⁵⁾ TSCHLINZEFF et M. ALEXANDROWA, *J. Soc. Ch. R.*, 36, 1904, p. 1558.

⁽⁶⁾ HOUBËN, *Ber. d. Ch. Ges.*, 37, 1904, p. 3978.

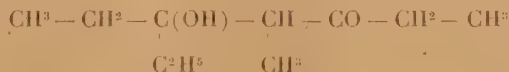
⁽⁷⁾ ODDO et CALDERARO, *Gazz. Chim. ital.*, 33, 1923, p. 64.

Nous avons songé à les étudier comme agents de condensation. Et le succès paraît répondre largement à cette tentative. En utilisant, en effet, le dérivé magnésien mixte de l'aniline, le seul étudié jusqu'à présent, nous avons pu condenser, non seulement les cétones en $-\text{CH}^2-\text{CO}-\text{CH}^2-$ et en $\text{CH}-\text{CO}-\text{CH}^3$, mais encore la pinacoline qui avait absolument résisté, jusqu'à maintenant, à toutes les tentatives.

Voici le mode opératoire que nous avons suivi : On prépare, avec léger excès, 1/3 mol de bromure d'éthyle-magnésium, dans 120^{cm}³ d'éther anhydre, et l'on y introduit peu à peu une solution de 31^g d'aniline (1/3 mol) dans 100^{cm}³ de benzène sec. On obtient une liqueur limpide que l'on fait tomber goutte à goutte dans 2/3 mol de cétone, dilués dans 50^{cm}³ de benzène. En même temps on agite mécaniquement et l'on maintient la température vers 15°. Après une heure de repos, la masse réactionnelle est décomposée par l'acide chlorhydrique dilué; la couche étherobenzénique est décantée, neutralisée et séchée, enfin rectifiée, sous pression réduite, pour isoler le céto.

Nous n'avons encore obtenu qu'un petit nombre de résultats, mais ils sont suffisamment suggestifs; les voici :

Avec la *diéthylcétone*, le céto doit, d'après les règles déjà connues, avoir la constitution



C'est la *méthyl-4 éthyl-3 heptanolone-3-5*; liquide incolore, très peu odorant, bouillant à 101-102°, sous 16^{mm}, et à 68-69°, sous 3^{mm}. Rendement 60 pour 100.

Analyse.

Trouvé	C = 69,3	H = 11,8
Calculé pour C ¹⁰ H ²⁰ O ²	C = 69,76	H = 11,62

$$d_{4}^{20,5} = 0,926; \quad n_D^{20,5} = 1,4435 \quad (1).$$

Avec la *dipropylcétone*, on obtient de même l'*éthyl-5 propyl-4 nonanolone-4-6*, liquide jaune clair, dont l'odeur rappelle la butyrone et qui bout à 135-137°, sous 16^{mm}, et à 104-105°, sous 3^{mm}. Rendement 45 pour 100.

(1) Nos constantes sont quelque peu différentes de celles de Grignard et Fluchaire (*loc. cit.*), qui avaient trouvé pour le même corps, obtenu en condensant avec le butyrate bromo-magnésien,

$$b_{11} = 105^{\circ}; \quad d_7^{18} = 0,9175, \quad n_D^{18} = 1,4435.$$

Analyse.

Trouvé	C = 73,3	H = 12,5
Calculé pour $C^{15}H^{28}O^2$	C = 73,68	H = 12,28
d_4^{25}	0,8943	n_D^{25} = 1,4459.

Ce cétol n'avait pas été préparé par Grignard et Fluchaire, qui ne purent isoler que la cétone éthylénique correspondante, et avec un rendement très faible.

La *méthylisopropylcétone* a donné la *triméthyl-2-3-6 heptanolone-3-5*, avec un rendement de 35 pour 100. C'est un liquide peu odorant, bouillant à 97-98°, sous 16^{mm}, et qui possède une densité d_4^{18} = 0,909.

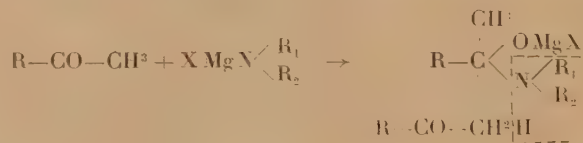
Enfin la *méthyltertiobutylcétone* (picanoline) a engendré par le même mécanisme la *pentaméthyl-2-2-3-6-6 heptanolone-3-5*, liquide incolore, d'odeur aromatique faible, bouillant à 103-105°, sous 15^{mm}. Rendement 68 pour 100.

Analyse.

Trouvé	C = 71,5	H = 12,4
Calculé pour $C^{12}H^{24}O^2$	C = 72	H = 12

Les rendements indiqués correspondent au produit isolé, sans tenir compte de la cétone non condensée qui serait certainement récupérable, avec quelques précautions, car on ne trouve aucun produit supérieur.

Le mécanisme de cette réaction n'a pas encore été étudié spécialement, mais il est vraisemblablement le suivant :



Et il est probable que l'amine qui se sépare n'est pas capable de reprendre $Mg X$ au cétolate, autrement l'amino-magnésien fonctionnerait comme catalyseur, ce qui n'est pas le cas.

Nous nous réservons de faire une étude approfondie de cette méthode; d'examiner, en particulier, l'influence de la nature et de la classe de l'amine (nous avons déjà reconnu que le bromomagnésien de la méthylaniline paraît donner de meilleurs rendements que celui de la base primaire, 60 pour 100 avec la méthyléthylcétone); et l'influence de l'halogène du magnésien qui est très manifeste dans le cas des alcoolates magnésiens (Grignard et Flu-

chaire). Nous avons également à examiner les différents types de cétones qui ne figurent pas tous dans l'étude précédente. Celle-ci suffit cependant à montrer que nous avons en mains une méthode très générale de condensation des cétones sur elles-mêmes.

Nous nous proposons encore de l'étudier sur des mélanges de cétones, ainsi que sur les aldéhydes, seuls ou avec les cétones.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *La feuille peut-elle accepter une surcharge d'aliment minéral sans profit pour le développement du végétal?* Note de MM. HENRI LAGATU et LOUIS MAUME.

La terre de Malbosc, au nord de Saint-Pons (Hérault) dans les Cévennes, terre de schiste sériciteux granulitisé, profonde, légère, humifère, acide ($\text{pH} = 5,5$) est, ainsi que le climat, naturellement propice au développement de la pomme de terre, puisque, dans un champ d'expériences de 36 parcelles, la moins bonne parcelle, un témoin sans engrais, a donné en 1929, avec la variété Royal Kidney, un rendement en tubercules frais de $1^{\text{kg}},450$ par plant; la plantation correspondant à 30000 plants à l'hectare, le rendement par hectare y a donc été de 43500^{kg} .

Une des meilleures parcelles, ayant reçu exclusivement par hectare 134^{kg} d'azote du sulfate d'ammoniaque, a atteint le rendement de $1^{\text{kg}},930$ par plant, soit 57900^{kg} par hectare. On voit sur notre graphique, pour cette parcelle n° 18 (N), aux époques successives d'échantillonnage, d'une part le poids à l'état frais de la partie aérienne et des tubercules, et d'autre part le diagnostic foliaire, c'est-à-dire les teneurs en potasse, chaux, azote et acide phosphorique pour 100 de la matière sèche de l'ensemble des deux feuilles inférieures des rameaux directement issus du tubercule-mère.

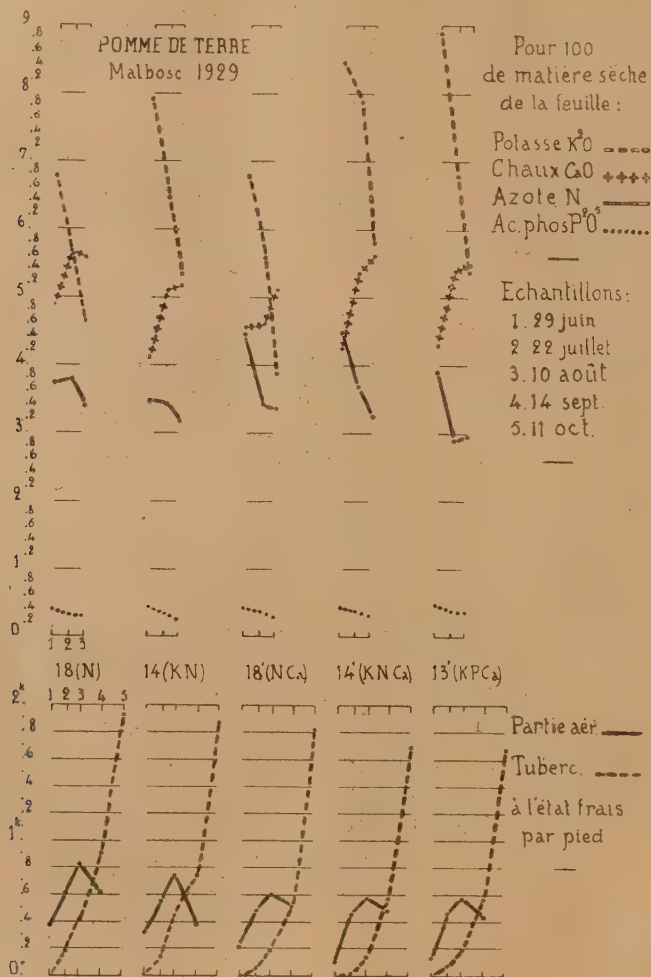
La production très élevée de cette parcelle n° 18 (N) nous autorise à dire que son diagnostic foliaire correspond à une alimentation suffisante.

La parcelle n° 14 (KN), qui a reçu à la fois 134^{kg} d'azote ammoniacal et 200^{kg} de potasse du chlorure, nous montre, en comparaison avec la parcelle n° 18 (N), que la teneur de la feuille en potasse a, par contrainte de l'engrais potassique, été accrue suivant l'âge de $1^{\text{g}},25$, $0^{\text{g}},83$, $0^{\text{g}},70$ pour 100^s de matière sèche. Mais le développement n'en a tiré aucun profit; il est même légèrement inférieur; et le rendement descend de $1^{\text{kg}},930$ à $1^{\text{kg}},875$.

Dans la partie du même terrain qui a été chaulée à raison de 2000^{kg} de

chaux à l'hectare, les graphiques montrent un rapport analogue entre la parcelle n° 18' (N Ca) et la parcelle n° 14' (KN Ca).

Dans la parcelle n° 13' (KPCa), ayant en terre chaulée reçu à la fois



200^{kg} de potasse et 67^{kg} d'acide phosphorique du superphosphate, mais pas d'azote, la feuille présente, au début de la végétation, une teneur 8,89 dépassant davantage encore la teneur 6,77 de la feuille de la parcelle

n° 18 (N). Or la parcelle n° 13' (KPCa) a donné un rendement encore moins élevé, 1^{kg},675.

Il est donc établi que la feuille de la pomme de terre peut accepter une surcharge très notable de potasse sans profit pour le développement de la plante.

A vrai dire, cette surcharge n'est pas seulement inutile : elle fait fléchir le développement et le rendement. Mais, s'ajoutant à l'excellent équilibre alimentaire observé dans la parcelle n° 18 (N), elle n'empêche pas que le développement de la plante soit encore satisfaisant ; cette surcharge potassique n'est pas exigée, mais elle est tolérée par la plante sans grand dommage. Nous exprimerons ce fait important en disant que le végétal possède un *pouvoir-tampon* à l'égard de certains excès d'aliments minéraux. Nous venons de mesurer une amplitude considérable de ce pouvoir-tampon chez la pomme de terre : sans cesser d'être productive, elle a accepté dans sa jeune feuille une surcharge en potasse de 8^g,89 — 6^g,77 = 2^g,12 pour 100^g de matière sèche.

Ainsi s'explique le succès habituel des fortes fumures complètes en dépit de leur composition hasardeuse, parce qu'au risque-carence des fumures incomplètes ou faibles elles substituent le risque-excès, que couvre le pouvoir-tampon du végétal.

En ce qui concerne le diagnostic foliaire, les expériences que nous venons de relater indiquent un point essentiel, à savoir que la teneur d'une feuille n'est pas nécessairement meilleure qu'une autre par le seul fait qu'elle lui est supérieure. La feuille peut s'écarter de l'optimum alimentaire aussi bien par excès que par défaut ; toute la substance minérale entrée dans un organe végétal ne correspond pas nécessairement, telle quelle, à un besoin physiologique de cet organe.

Un Mémoire détaillé, contenant une plus ample documentation, sera prochainement publié dans un autre Recueil.

RAPPORTS.

De la vérification du décès par une épreuve médico-scientifique nettement affirmative de la certitude de la mort. Rapport présenté par M. **LOUIS LAPICQUE**, au nom de la Commission nommée par l'Académie.

Par lettre en date du 24 octobre 1931, M. le Ministre de la Santé publique consultait l'Académie sur une question posée de la façon suivante par une résolution de la Chambre des Députés en date du 4 février 1931.

« La Chambre invite le Gouvernement à réglementer après avis de l'Académie de Médecine et de l'Académie des Sciences, la vérification des décès par une épreuve médico-scientifique nettement affirmative de la certitude de la mort, dans le but de restreindre le plus possible le nombre des inhumations en état de mort apparente. »

Dans la séance du 3 novembre 1931, l'Académie a chargé de l'examen de cette question une Commission composée de MM. A. d'Arsonval, Ch. Richet, Éd. Quénu, P. Bazy, H. Vincent, Ch. Achard et L. Lapicque, qui, après diverses délibérations, a adopté le rapport suivant :

C'est une question qui est loin d'être nouvelle, et à laquelle il convient de répondre une fois de plus qu'elle n'est point si simple théoriquement, ni, heureusement, si importante pratiquement.

La préoccupation de « restreindre le plus possible le nombre des inhumations en état de mort apparente » laisserait supposer que de tels cas, évidemment douloureux à imaginer, se produisent assez fréquemment. Et en effet, dans l'exposé des motifs, les auteurs de la proposition font allusion aux nombreux cas d'inhumation prématurée qui auraient été constatés. Il convient d'abord de rassurer l'opinion publique à cet égard ; après le Conseil de Salubrité du département de la Seine, en 1866, dans un rapport consécutif à une délibération du Sénat semblable à la présente résolution de la Chambre, après l'étude magistrale de Brouardel publiée en 1895, il faut répéter qu'il s'agit d'une légende, et que les exemples traditionnels souvent invoqués sont, ou bien entièrement controuvés, ou bien inexactement interprétés. Tel est encore l'avis auquel vient de se ranger l'Académie de Médecine, après un rapport du Dr Balthazard, titulaire de la chaire de Médecine légale de Paris, donc d'une compétence particulière, comme son prédéces-

seur Brouardel. Le D^r Balthazard rappelle notamment que, dans les *Obitoria*, dépôts mortuaires créés en Allemagne il y a un siècle et demi, au moment où semble avoir débuté la phobie de l'inhumation prématurée qui depuis lors reparait périodiquement malgré toutes les critiques, jamais on n'a constaté un seul cas de réveil parmi les corps qui y sont mis en observation pendant 48 heures.

Il est un fait banal, dont la constatation occasionnelle vient de temps en temps frapper l'imagination et rajeunir la légende : lors d'une exhumation peu éloignée de l'enterrement, à l'ouverture de la bière, on constate que le corps a changé de position ; des témoins ignorants y voient irrésistiblement la preuve que l'enseveli a repris vie dans sa tombe et s'est débattu contre l'horrible claustration avant d'y périr lamentablement. Mais tous les cadavres bougent et pendant assez longtemps. Ceux d'entre nous qui ont fait la guerre dans les tranchées n'ont eu que trop le spectacle de camarades ou d'ennemis morts, hélas, et bien morts, tombés entre les lignes sans qu'on puisse aller les chercher, inertes un jour, puis soulevant lentement leurs bras comme pour les croiser, ou même, s'ils étaient face à terre, soulevant tout leur corps par la même contraction insidieuse et puissante. Pire encore, des cadavres enfouis dans les parapets depuis huit jours ou plus, faisant ressurgir un membre à travers la mince couche de terre qui les recouvrait. Il ne s'agit que de la rigidité cadavérique d'abord, avec une certaine asymétrie dans la tension des muscles antagonistes, ensuite de la pression des gaz dégagée dans l'enveloppe cutanée par des fermentations putrides. Deux signes certains de la mort, qui simulent le mouvement, signe de la vie ! Chaque jour, les mêmes phénomènes pourraient être observés, à une moindre échelle, par les familles qui veillent leurs morts, si, d'une part, les rites funéraires ne les dissimulaient autant que possible, et si, d'autre part, une sorte de pudeur très respectable n'en détournait systématiquement l'attention. Le mort doit rester dans une immobilité hiératique. Si alors on le retrouve contorsionné dans son cercueil, on imagine un atroce drame souterrain, on réclame des mesures contre les inhumations prématurées, et notamment, une épreuve scientifique nettement affirmative de la mort.

Disons d'abord, nous associant aux conclusions que l'Académie de Médecine vient de prendre sur son terrain propre : 1^o que presque toujours « le diagnostic médical de la mort est facile » ; 2^o que la réglementation actuelle prescrit ce diagnostic.

Pour la quasi-totalité des cas, il ne se pose donc aucune question ni

scientifique ni législative. Dès 1874, l'Académie de Médecine pouvait dire : « Les signes de la mort sont assez certains pour que toute erreur soit impossible, si l'on généralise la vérification des décès par un médecin », ajoutant, il est vrai, correctif qu'elle seule pouvait se permettre : « et si le médecin est suffisamment apte à faire ce diagnostic ».

Pour ce diagnostic médical et ses conditions pratiques, l'Académie des Sciences ne peut que renvoyer au rapport approuvé par l'Académie de Médecine.

Restent pourtant des cas exceptionnels où le diagnostic peut être hésitant et où le médecin devra recourir à des épreuves spéciales, dites *scientifiques* parce qu'elles ne sont pas d'usage courant en médecine.

On s'est déjà beaucoup occupé de constituer des épreuves de ce genre et le Dr Balthazard dans son rapport en énumère six : signe de Bouchut, signe de Josat, signe de Middeldorf, puis avec une préférence pour les trois derniers : signe d'Ambard et Brisemoret, signe de Rebouillat, signe d'Icard, qu'il approuve avec quelque réserve; il aurait pu en ajouter d'autres qui sont mentionnés et discutés dans Brouardel; il les néglige pour s'en tenir à la conclusion suivante : « Malgré tout, le meilleur signe de la mort, celui qui donne les résultats les plus sûrs et les plus rapides consiste dans l'ouverture de l'artère radiale (au poignet). Il suffira de se munir de pinces pour arrêter l'hémorragie au cas où l'on serait en présence d'un individu en état de mort apparente ». Cette conclusion implique un certain scepticisme vis-à-vis des signes moins sanglants. Il convient néanmoins de reconnaître que ces divers signes, dont la plupart sont fort ingénieux, reposent sur des connaissances physiologiques pénétrantes et sont capables de rendre de réels services.

Rebouillat injecte, avec une seringue de Pravaz, de l'éther sous la peau; le tissu cellulaire vivant se referme quand on retire l'aiguille et l'éther demeure au lieu de l'injection; sur un cadavre, le passage reste ouvert et l'éther reflue. Icard injecte une solution de fluorescéine sous la peau, mieux, dans une veine. Si la circulation persiste, la coloration jaune apparaît dans l'œil, plus ou moins rapidement, suivant que la circulation est restée plus ou moins active: après deux ou trois heures, un résultat négatif est un signe certain de la mort.

Ambard et Brisemoret prélèvent avec un trocard spécial un fragment de foie ou de rate; légèrement alcalins pendant la vie, ces tissus s'acidifient rapidement après la mort; un simple essai au tournesol permet donc le diagnostic.

Théoriquement, ce signe paraît le plus sûr. Il définit la mort par une propriété cellulaire essentielle, non par la persistance d'une fonction plus ou moins complexe, plus ou moins indirecte, comme les deux précédentes. Mais le prélèvement des échantillons constitue une opération, peu grave évidemment si elle est pratiquée avec une bonne asepsie, mais redoutable si elle faite sans précaution sur un vivant qu'on a cru mort. Ce que demandent les intéressés, soit les familles, soit le *de cuius* redoutant pendant sa vie l'inhumation prématurée, ce qu'on demande pour eux, c'est bien qu'on ne les enterre pas sans s'être assuré qu'ils sont morts, mais c'est aussi qu'on ne leur inflige pas une blessure dangereuse s'ils tombent en état de mort apparente.

Or on pourrait, avec une intervention relativement bénigne, obtenir une information du même ordre que celle d'Ambard et Brisemoret par une épreuve électrique. Tous les tissus vivants offrent une grande résistance au passage du courant électrique; cette résistance n'est pas simple de nature, et ne peut s'exprimer en ohms que d'une façon conventionnelle. Elle se constitue essentiellement par la polarisation dont s'entoure chaque cellule vivante, polarisation qui cesse à l'instant même de la mort. Quoi qu'il en soit elle se mesure très facilement par la méthode classique de Kohlrausch, un téléphone intercalé dans un pont de Wheatstone servant d'appareil de zéro pour le courant alternatif fourni par une bobine d'induction à trembleur rapide. On peut concevoir un très petit appareil facile à stériliser, et qui, fiché dans un endroit du corps à déterminer, ne serait pas plus redoutable que deux piqûres d'aiguille de Pravaz; l'intercalation d'un tel dispositif dans le circuit de Kohlrausch doit indiquer pour un tissu mort, même sans tenir compte de la différence de température, une résistance beaucoup moindre que pour le même tissu vivant.

Mais, sans parler des causes d'erreur accidentelles toujours possibles, il ne faut pas manquer de rappeler que la mort dont il est question ici est celle des tissus qu'on interroge. Ce n'est pas la mort de l'individu. Quand il s'agit d'un organisme entier, la notion de mort n'a pas de sens au point de vue de la physiologie. Dans le corps d'un supplicié, au moment même où l'on vient de lui couper la tête, rien n'est mort. Le cerveau lui-même n'est qu'engourdi par le choc. Tout va mourir peu à peu, organe par organe, cellule par cellule, parce que dans un organisme évolué comme celui de l'homme, la vie de chaque détail dépend de grandes fonctions essentielles, circulation, respiration, qui sont assurées par une coordination de l'ensemble. Si nous pouvons dès la décollation dire que le décapité

est mort, c'est seulement suivant la remarque profonde de mon Maître Dastre, un *pronostic*! la mort est assurée: elle se réalise progressivement: l'appareil électrique pourra l'annoncer quand elle passera entre ses deux pointes; mais pendant un certain temps, l'épreuve sur le guillotiné répondrait encore : *tissu vivant*.

Nous en revenons au point de vue de l'Académie de Médecine; toute épreuve scientifique de la mort demandant à être interprétée, il faut un médecin. Les règlements publics, d'ailleurs, prescrivent depuis 1866 (Circulaire du Ministre de l'Intérieur Valette, complétant l'article 77 du Code) que des Médecins assermentés, désignés par les Maires pour chaque commune, devront constater tous les décès. Abstraitemment, c'est une bonne mesure, l'idéal étant que, suivant une formule de Josat citée par Brouardel. « toute personne décédée soit présumée vivante jusqu'à ce que la vérification du décès ait été faite ». Pratiquement, ce n'est guère applicable dans les campagnes et ce n'y est pas appliqué : ce n'est même pas appliqué dans toutes les grandes villes. Un procédé automatique à la portée du premier venu pouvant ainsi remplacer le médecin ne paraît pas concevable; même, pour certains procédés, il faudrait non seulement un médecin, mais un spécialiste. En 1874, le Marquis d'Ourche avait, par voie testamentaire offert un prix de 20000^{fr} pour l'*Inventeur d'un signe de mort qui soit à la portée d'un pauvre villageois sans instruction*. Malgré la mise en ligne de plus de cent concurrents, l'Académie de Médecine ne put décerner le prix.

Répétons que les cas douteux sont infiniment rares. Tout au moins, il est infiniment rare qu'un cas resté douteux pendant quelque temps, comme dans l'inhibition que peuvent produire l'électrocution, la strangulation, la submersion et diverses autres causes, ne soit pas passé par cela même à la certitude fatale. Mais la phobie de l'inhumation prématurée est moins rare. Les personnes qui en sont atteintes pourraient, par précaution, s'assurer l'intervention d'un tel spécialiste.

Conclusions. — 1° Il n'y a pas de raison de supposer que dans les conditions actuelles en France, l'inhumation d'une personne encore vivante offre une probabilité différant pratiquement de zéro.

2° Il existe un grand nombre de signes certains de la mort, dont les plus banalement connus, fût-ce un début de putréfaction, suffisent à la quasi-unanimité des cas; pour les cas douteux, l'intervention d'un Médecin est toujours nécessaire.

3° On connaît toute une série d'épreuves spéciales bien significatives dont ce Médecin peut se servir quand les signes ordinaires ne lui paraissent

pas suffisants ; on peut en imaginer d'autres ; ce seront toujours des éléments de diagnostic, jamais une preuve automatique permettant de trancher les cas douteux sans interprétation par un homme de l'art.

4° La réglementation actuelle est déjà supérieure, sinon à la sécurité qui ne saurait être trop grande, du moins aux possibilités d'application. Le progrès désirable consisterait à l'appliquer de plus en plus largement.

5° Les personnes redoutant l'inhumation prématurée peuvent toujours, à titre privé, prendre des mesures pour faire exécuter avant la mise en bière une ou plusieurs des épreuves spéciales vérifiant la réalité de la mort.

Les conclusions de ce rapport sont adoptées à l'unanimité.

COMMISSIONS.

M. **ÉMILE PICARD** est désigné pour remplacer, dans la Commission du prix Volney, M. G. *Bigourdan* décédé.

NOMINATIONS.

MM. **MAURICE CAULLERY**, **FRANÇOIS GONNESSIAT**, **RENÉ MAIRE** et **EDMOND SERGENT** sont désignés pour représenter l'Académie à l'inauguration d'une plaque commémorative sur la maison d'*Émile Maupas*, à Alger, le 6 avril 1932.

ÉLECTIONS.

M. **JEAN CANTACUZÈNE** est élu Correspondant pour la Section de Médecine et Chirurgie par 41 suffrages contre 4 à M. *Giuseppe Sanarelli* et 2 à M. *Stephan Jellinek*.

M. **ÉMILE GUYÉNOT** est élu Correspondant pour la Section d'Anatomie et Zoologie par 40 suffrages contre 3 à M. *Louis Mercier*, 1 à M. *Louis Boutan*, 1 à M. *Edouard Chatton* et 1 à M. *Albert Policard*.

CORRESPONDANCE.

M. le **SECRÉTAIRE PERPÉTUEL** signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° EXPOSITION COLONIALE INTERNATIONALE, Paris, 1931. INDOCHINE FRANÇAISE. *Section des Sciences*. SERVICE MÉTÉOROLOGIQUE. *Atlas*, publié sous la direction de E. BRUZON.

2° *Étude de l'Adrénaline des Surrénales*, par MARCEL-VICTOR PAGET.

3° *Atlas du spectre d'arc du fer*, par ROBERT BOSSUET et PIERRE MONTAGNE. (Présenté par M. A. Cotton.)

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Remarques sur les logarithmes*.

Note de M. **JEAN MASCART**, présentée par M. Émile Borel.

L'étude statistique des petites planètes, que je poursuis depuis trente-cinq ans, conduit assez rapidement à deux difficultés opposées. Si l'on utilise un seul élément, on remarque aussitôt la présence de divers sous-groupes; mais, malgré l'existence d'un millier d'astéroïdes, les sous-groupes ne sont plus assez nombreux pour appliquer les lois ordinaires relatives aux grands nombres; si, par contre, on cherche des combinaisons d'éléments, combinaisons qui se montrent fécondes, on se heurte à un travail matériel assez décourageant. En un mot, on manque de critères simples pour savoir si tels ou tels nombres sont distribués au hasard, ou dépendent de quelque loi systématique.

Pour essayer d'aborder utilement toute une classe de problèmes, j'ai voulu faire ces recherches sur des nombres comme les logarithmes, dont on connaît la loi, c'est-à-dire reprendre la question qu'aimait à poser Joseph Bertrand : à quelles propriétés peut-on reconnaître que les nombres d'une table sont les logarithmes des nombres entiers? sans que cet illustre géomètre, aux vues parfois si ingénieuses, ait jamais indiqué *comment* il entendait que l'on pût approcher la solution.

Soit N un nombre de sept chiffres : quelle est la probabilité pour que ce soit la partie décimale du logarithme à sept décimales d'un nombre entier

compris entre 10000 et 100000 ? Telle serait une des formes de la question. Cette probabilité dépend très simplement du premier chiffre à gauche de N . Pour le second chiffre, le calcul se présente sous une forme algébrique extrêmement pénible, et tout à fait inextricable pour les chiffres suivants.

Laisser le premier chiffre de côté et compter le nombre de fois que tel ou tel chiffre se présente dans les décimales ne conduira qu'à des résultats peu encourageants.

J'ouvre une page de ma table à sept décimales, renfermant 500 nombres, et j'examine les cinquièmes décimales pour dénombrer celles qui sont paires et celles qui sont impaires : j'en trouve 348 impaires et 152 paires. *A priori*, on aurait pu affirmer qu'un tel écart était absolument improbable. Bien entendu, je n'ai pas choisi une page quelconque, mais bien celle où les différences tabulaires Δ varient de 202 à 197, ce qui, en colonne, fait répéter 29 ou 30 fois la même décimale ; pendant 293 nombres consécutifs les cinquièmes décimales se présentent suivant le rythme 357913579135, etc.

Il est curieux que l'on n'ait pas encore fait cette observation puisque, dès la première page de la Table, de 10785 à 10932, les cinquièmes décimales suivant déjà le rythme 260482604826... et, pendant 14 ou 15 nombres, en colonnes, on a le même chiffre pair ; les différences tabulaires varient alors de 403 à 496. De pareilles anomalies se rencontrent aussi pour d'autres décimales que la cinquième : si la partie caractéristique à gauche de Δ est paire, 40, 60, 80, ..., 200, 240, ..., 400, on trouve des zones à décimales de même parité ; si cette partie est impaire, 50, 70, ..., 100, 150, ..., 300, on a un autre type de répartition, qui contient tous les chiffres caractéristiques de 0 à 9.

Plus généralement, imaginons que les nombres entiers soient rangés en ligne avec leur logarithme. Si l'on marque le point qui correspond à la différence Δ , c'est-à-dire le nombre

$$[10^{\Delta} - 1]^{-1},$$

on voit, à droite et à gauche de ce point, une loi dans la distribution des décimales qui dépend de Δ . Et, si Δ est un nombre simple, cette loi est d'autant plus simple et masque les influences des différences voisines : c'est ainsi que l'action de $\Delta = 0000200$ masque complètement l'action des différences $\Delta \pm 1$ et $\Delta \pm 2$.

On a ainsi, dans la suite des nombres, autant de points caractéristiques que l'on veut bien envisager de valeurs différentes pour Δ : la zone d'influence de chacun de ces points est d'autant plus étendue que la valeur

correspondante de Δ est plus simple. Ces sortes de foyers d'influence deviennent de plus en plus actifs en s'éloignant de l'origine : si l'on prolonge la série des nombres au delà de 100 000, la zone d'influence de la différence $\Delta = 0000200$ devient extrêmement étendue : la zone d'action de $\Delta = 0000060$, par exemple, sur la sixième décimale, qui n'est qu'indiquée dans la Table ordinaire, prend elle-même une grande importance, etc.

Nous donnerons dans un autre Recueil toute une série de résultats que l'on peut déduire de l'examen des logarithmes des nombres entiers.

GÉOMETRIE. — *Sur l'application de la notion de contingent à la recherche de caractères de planéité pour un arc simple.* Note de M. GEORGES DURAND, présentée par M. Élie Cartan.

Selon la définition de M. G. Bouligand, le *contingent* en un point d'accumulation A d'un ensemble \mathcal{E} est le système des *demi-tangentes* en A , c'est-à-dire des demi-droites AT telles qu'il y ait une suite $\{A_i\}$ de points de \mathcal{E} tendant vers A de manière que les angles $\widehat{A_iAT}$ tendent vers zéro ⁽¹⁾. Récemment, M. Bouligand s'est proposé de chercher pour un arc simple une condition *intrinsèque* de planéité, en partant de la considération du contingent en un point de cet arc, et il a posé la question de savoir si l'on a une condition suffisante en énonçant cette hypothèse : *le contingent postérieur (ou antérieur) en chaque point de l'arc contient toujours une demi-droite parallèle à un plan fixe* ⁽²⁾.

Ce problème est l'extension géométrique d'un théorème de M. Henri Lebesgue : *si les deux nombres dérivés d'un même côté d'une fonction ne sont jamais simultanément $\neq 0$ et de même signe, la fonction est constante* ⁽³⁾, dont M. A. Denjoy a donné une élégante démonstration ⁽⁴⁾ : je me suis inspiré de cette démonstration, traduite géométriquement.

⁽¹⁾ G. BOULIGAND, *Introduction à la géométrie infinitésimale directe* (Paris, Vuibert, sous presse).

⁽²⁾ G. BOULIGAND, *Sur la recherche d'une condition de planéité d'un arc simple de Jordan* (*Fund. Math.*, 17, 1931, p. 122).

⁽³⁾ H. LEBESGUE, *Leçons sur l'intégration*, p. 77 (Paris, Gauthier-Villars, 2^e édit., 1928).

⁽⁴⁾ A. DENJOY, *Mémoire sur les nombres dérivés d'une fonction continue* (*Journ. de Math. pures et app.*, 7^e série, 1, 1915, p. 175).

Le théorème précédent énonce qu'une courbe plane $y = f(x)$, dont le contingent postérieur (par exemple) en tout point M contient une demi-droite MT parallèle à Ox, se réduit à une parallèle à cet axe. Mais l'hypothèse implique ici que MT est dirigée suivant la direction *positive* de Ox : cette condition d'*orientation* est indispensable pour étendre la propriété à des courbes quelconques. Soit en effet la fonction classique de Weierstrass

$$w(x) = \sum_{n=0}^{+\infty} b^n \cos \pi a^n x$$

$$(a \text{ entier positif; } 0 < b < 1; 2ab > 2 + 3\pi),$$

pour laquelle les nombres dérivés sont presque partout $\Delta_u = \Delta_g = +\infty$, $\delta_u = \delta_g = -\infty$, tandis qu'ailleurs on a soit $\Delta_u = +\infty$ et $\delta_g = -\infty$, soit $\Delta_g = +\infty$ et $\delta_u = -\infty$ ⁽¹⁾; par suite, les contingents antérieur et postérieur de la courbe $y = w(x)$ contiennent toujours respectivement une demi-droite parallèle à Oy (le sens de cette demi-droite variant dans tout intervalle), sans que cette courbe se réduise à une parallèle à Oy.

Soit maintenant un arc formé de deux morceaux consécutifs de la courbe précédente, mis bout à bout, mais dans des plans différents, par exemple

$$\begin{aligned} x = w(t), \quad y = 0, \quad z = t, & \quad \text{pour } a \leq t \leq \theta, \\ x = w(t), \quad y = t - \theta, \quad z = \theta, & \quad \text{pour } \theta \leq t \leq b; \end{aligned}$$

en tout point, les contingents de chaque côté possèdent chacun une demi-droite parallèle à Ox, donc à un plan quelconque passant par Ox, et ce n'est pas une courbe plane.

La fonction de Weierstrass n'est pas la seule à fournir cette propriété. On obtient un exemple analogue en partant d'une fonction construite par M. A. Denjoy (*loc. cit.*, p. 222)

$$v = \sum_{n=1}^{+\infty} \frac{1}{(n!)^{\mu-1}} \cos \pi |n!|^{\mu} x,$$

qui donne lieu encore à une courbe dont chaque contingent possède partout une demi-droite parallèle à Oy, mais toujours de sens variable.

On a ainsi donné une réponse *négative* à la question de M. Bouligand. Mais on obtient des conditions de planéité si l'on précise l'orientation de la

(1) Cf. A. DENJOY, *loc. cit.*, p. 209.

demi-tangente qui doit être parallèle à un plan fixe, en l'astreignant à être située dans un certain *demi-plan*. J'ai démontré les propositions suivantes :

THÉOREME I. — *Si un arc simple est tel que le contingent postérieur (antérieur) en chaque point M contient une demi-droite MT parallèle à un plan fixe H et toujours située d'un même côté d'un plan W passant par M et restant parallèle à lui-même, cet arc est tout entier contenu dans un plan parallèle à H.*

THÉOREME II. — *Soit un arc simple, d'origine A, dont le contingent postérieur (antérieur) en chaque point M contient une demi-droite parallèle à un plan H et située du côté opposé à A par rapport à un plan passant par M et perpendiculaire à la droite qui joint les projections de A et de M sur H. Alors cet arc est contenu dans un plan parallèle à H.*

Celle-ci généralise à un autre point de vue le théorème rappelé au début :

THÉOREME III. — *Un arc simple quelconque (plan ou gauche) dont le contingent postérieur (antérieur) en tout point contient une demi-droite équivalente à une demi-droite fixe, se réduit à une parallèle à cette demi-droite.*

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur les transformations isométriques d'espaces vectoriels, normés.* Note ⁽¹⁾ de MM. S. MAZUR et S. ULAM, présentée par M. Élie Cartan.

Définitions. — Un ensemble Z (d'éléments arbitraires) est dit un espace vectoriel ⁽²⁾ lorsque l'addition $\varpi_1 + \varpi_2$ des éléments de Z, ainsi que la multiplication $t\varpi$ par un nombre réel t , est définie de façon que les conditions suivantes soient remplies :

- | | |
|----------------|--|
| 1 ^o | $\varpi_1 + \varpi_2 = \varpi_2 + \varpi_1$; |
| 2 ^o | $\varpi_1 + (\varpi_2 + \varpi_3) = (\varpi_1 + \varpi_2) + \varpi_3$; |
| 3 ^o | L'égalité $\varpi + \varpi_1 = \varpi + \varpi_2$ entraîne $\varpi_1 = \varpi_2$; |
| 4 ^o | $t(\varpi_1 + \varpi_2) = t\varpi_1 + t\varpi_2$; |
| 5 ^o | $(t_1 - t_2)\varpi = t_1\varpi - t_2\varpi$; |
| 6 ^o | $t_1(t_2\varpi) = (t_1 t_2)\varpi$; |
| 7 ^o | $1.\varpi = \varpi$. |

L'espace vectoriel Z est normé s'il est un espace métrique tel que,

⁽¹⁾ Séance du 7 mars 1932.

⁽²⁾ V. S. BANACH, *Sur les opérations dans les ensembles abstraits* (*Fund. Math.*, 3, 1922, p. 133).

$\overline{z_1 z_2}$ désignant l'écart des points z_1, z_2 , on ait

$$\overline{tz_1, tz_2} = |t| \cdot \overline{z_1} + (-1) \overline{z_2} \cdot \Theta,$$

Θ désignant le « zéro » de l'espace, c'est-à-dire que, pour tout z ,

$$z + \Theta = z.$$

Plusieurs espaces à une infinité de dimensions, importants dans les recherches de l'analyse moderne, sont vectoriels et normés; tels sont aussi les espaces de Minkowski.

Une transformation $y = F(x)$ d'un espace métrique X en un espace métrique Y est dite isométrique, si l'on a

$$\overline{F(x_1), F(x_2)} = \overline{x_1, x_2},$$

quels que soient les éléments x_1 et x_2 de X .

Une transformation $y = F(x)$ d'un espace vectoriel X en un espace vectoriel Y est dite additive si, pour tout couple d'éléments x_1, x_2 de X , on a

$$F(x_1 + x_2) = F(x_1) + F(x_2).$$

Dans cette Note, nous démontrons le théorème suivant :

THÉORÈME ⁽¹⁾. — *Toute transformation isométrique $y = F(x)$ d'un espace vectoriel normé X en un espace vectoriel normé Y telle que $\Theta = F(\Theta)$ est additive ⁽²⁾.*

Démonstration. — Soit A un ensemble situé dans un espace métrique Z . Nous appelons le point z_0 centre du premier ordre de A si, pour tout $z \in A$, on a

$$\overline{z, z_0} < \frac{1}{2} \delta(A),$$

le symbole $\delta(A)$ désignant le diamètre de A , c'est-à-dire la borne supérieure des nombres $\overline{z_1, z_2}$ pour $z_1, z_2 \in A$. Le point z_0 est centre du $n^{\text{ième}}$ ordre de A s'il est centre de l'ensemble C_{n-1} de tous les centres du $(n-1)^{\text{ième}}$ ordre de A qui appartiennent à A . Le point z_0 est centre métrique de l'ensemble A s'il est, pour tout n , centre du $n^{\text{ième}}$ ordre de A . Si l'ensemble A est borné, on a $\lim_{n \rightarrow \infty} \delta(C_n) = 0$, et, par conséquent, l'ensemble A ne contient que tout au plus un seul centre métrique. Il est aisé de

⁽¹⁾ Ce théorème constitue une réponse positive à un problème posé par M. Banach.

⁽²⁾ Cette transformation, étant additive et continue (comme isométrique), est linéaire.

vérifier que $y = F(x)$ étant une transformation isométrique définie sur un espace métrique X , si x_0 est centre métrique de $A \subset X$, $F(x_0)$ est centre métrique de $F(A)$.

A étant un ensemble situé dans un espace vectoriel Z , le point $z_0 \in A$ est dit centre de symétrie de A si pour tout $z \in A$, on a $(2z_0 - z) \in A$. On prouve que le centre de symétrie de A , s'il existe, est en même temps son centre métrique.

Soit à présent $y = F(x)$ une transformation isométrique de X en Y ; $\Theta = F(\Theta)$; x', x'' étant deux points de l'espace X , le point $1/2 x' + 1/2 x''$ est centre de symétrie de l'ensemble A composé de tous les points x pour lesquels $\overline{ax}, \overline{ax'} = \overline{ax}, \overline{ax''} = 1/2 \overline{ax'}, \overline{ax''}$. Ce point est par suite centre métrique de A . Or, le centre métrique étant, évidemment, un invariant des transformations isométriques, il s'ensuit que le point $F(1/2 x' + 1/2 x'')$ est centre métrique de $F(A)$; comme d'autre part le point $1/2 F(x') + 1/2 F(x'')$ est centre de symétrie, donc centre métrique de $F(A)$, il vient

$$(1) \quad F\left(\frac{1}{2}x' + \frac{1}{2}x''\right) = \frac{1}{2}F(x') + \frac{1}{2}F(x'').$$

Posons dans (1) $x' = 2x_1$ et $x'' = 2x_2$; il en résulte

$$(2) \quad F(x_1 + x_2) = \frac{1}{2}F(2x_1) + \frac{1}{2}F(2x_2);$$

en posant dans (1) $x' = \Theta$, $x'' = 2x_1$, puis $x' = \Theta$, $x'' = 2x_2$, et en tenant compte de l'égalité $F(\Theta) = \Theta$, on en conclut que

$$(3) \quad F(x_1) = \frac{1}{2}F(2x_1), \quad F(x_2) = \frac{1}{2}F(2x_2).$$

Les formules (2) et (3) entraînent $F(x_1 + x_2) = F(x_1) + F(x_2)$. La transformation $y = F(x)$ est donc additive.

THÉORIE DES ENSEMBLES. — *Sur les demi-sécantes limites et sur les semi-tangentes.* Note de M. A. MARCHAUD, présentée par M. J. Hadamard.

1. On trouvera ici un théorème général très simple sur les ensembles et quelques-unes de ses applications. Il s'agira d'ensembles bornés situés dans un espace euclidien, que pour fixer les idées on supposera à 3 dimensions. Précisons d'abord les notions qui interviendront dans les énoncés.

Ensemble fermé d'un côté. — Soient l un plan et Ox un axe non parallèle,

je dirai qu'un ensemble borné E est fermé du côté de Ox par rapport à la direction Π si toute suite de points de E , d'abscisses croissantes, possède un point d'accumulation (au moins) sur E (l'abscisse d'un point étant celle de sa projection sur Ox parallèlement à Π). On observera que Ox sert uniquement à choisir un côté par rapport à Π . La notion d'ensemble fermé d'un côté est l'extension géométrique naturelle de celle de fonction d'une variable continue d'un côté.

Demi-sécante (limite), semi-tangente, demi-tangente. — M étant un point d'un ensemble E , les expressions : *demi-sécante*, *demi-sécante limite* en M ($\in E$) s'entendent d'elles-mêmes. Si ML est demi-sécante limite, tout demi-cône de révolution de sommet M et d'axe ML contient des points de E à son intérieur. Lorsque certains de ces points sont, quel que soit le demi-cône, aussi voisins qu'on veut de M , ML est une *semi-tangente*. On dit ordinairement : *demi-tangente* ; je préfère réserver cette expression au cas des courbes de Jordan. On peut alors distinguer en chaque point les *semi-tangentes* pour un côté déterminé (gauche ou droit) ; quand elles se réduiront à une demi-droite unique, ce sera par définition la *demi-tangente* pour le côté considéré.

2. Le théorème annoncé résulte presque immédiatement d'une propriété élémentaire des domaines formés de demi-cônes homothétiques à un demi-cône convexe donné.

Soient C un demi-cône convexe situé d'un même côté par rapport à un plan Π et E un ensemble fermé du côté de C par rapport à la direction Π ; si $\{A\}$ est l'ensemble des points A de E tels que le demi-cône, de sommet A directement homothétique à C , ne contienne à son intérieur aucun point de E , cet ensemble E n'a aucun point extérieur au domaine formé par l'ensemble des demi-cônes inversement homothétiques à C , ayant pour sommets les points de $\{A\}$.

On peut évidemment remplacer $\{A\}$ par tout ensemble le contenant.

3. Voici quelques applications du théorème précédent :

α . Si une fonction $f(x)$ continue à gauche dans un intervalle ouvert à gauche, possède partout dans cet intervalle, ouvert à droite, un dérivé droit médian ou extrême de module au plus égal à k , la fonction satisfait dans tout l'intervalle à la condition $|f(x) - f(x_1)| \leq k|x - x_1|$.

β . Un ensemble fermé possédant partout, sauf peut-être en un nombre fini de points, une demi-sécante, limite ou non, parallèle à une demi-droite fixe, est situé sur un nombre fini de droites parallèles. Si l'ensemble est un continu, c'est un segment de droite.

Dans ce dernier énoncé on peut remplacer « demi-sécante limite ou non » par « semi-tangente », mais non pas « demi-droite fixe », par « droite fixe » même s'il s'agit d'un arc simple. M. Denjoy a donné en effet un exemple de fonction continue non constante possédant partout un dérivé nul (d'un côté nécessairement variable) ⁽¹⁾.

γ . Un continu qui possède partout, sauf peut-être en un nombre fini de points, une demi-sécante limite ou non, parallèle à un plan fixe et FAISANT UN ANGLE AIGU AVEC UNE DEMI-DROITE FIXE DU PLAN, est un continu plan.

Pour la raison indiquée plus haut, il n'est pas possible de se débarrasser de la restriction relative à l'existence d'une demi-droite fixe, avec laquelle les demi-sécantes font un angle aigu.

Des transformations convenables de l'espace donneront immédiatement, à partir de (β) et (γ) , des propositions plus générales.

2. Soit un arc de Jordan, lieu du point $M(t)$, $\alpha \leq t \leq \beta$, $M(t)$ n'étant fixe pour aucun intervalle partiel); s'il existe un vecteur $\vec{V}(t)$ différent de zéro et continu dans (α, β) , qui soit pour chaque point $M(t)$, intérieur à l'arc, une semi-tangente en ce point, l'arc est rectifiable et possède partout une tangente qui varie continûment, d'une manière plus précise : il y a en chaque point intérieur deux demi-tangentes opposées sauf peut-être en un point de rebroussement unique (ce qui ne peut avoir lieu que si $\vec{V}(t)$ est semi-tangente pour un côté variable).

Dans le cas où $\vec{V}(t)$ est supposé continu seulement d'un côté, à droite, par exemple, on peut affirmer l'existence de deux demi-tangentes opposées, sauf peut-être sur un ensemble dénombrable; en chaque point il y a une demi-tangente à droite dont le support varie continûment à droite.

4. Lorsqu'il s'agit seulement de semi-tangentes, l'énoncé (β) est un cas particulier d'un théorème plus général, dont voici une extension.

Soient

$$\frac{dy}{dx} = F(x, y, z) \quad \frac{dz}{dx} = G(x, y, z)$$

un système d'équations différentielles où F et G sont bornées, continues et à nombres dérivés bornés par rapport à y et z , dans le domaine $R = \{0 \leq x \leq 1\}$, et E un ensemble de R fermé du côté de Ox par rapport à $x = 0$. Désignons

⁽¹⁾ A. DENJOY, Sur les nombres dérivés des fonctions continues (Journ. de Math., 4, 1915, p. 175).

par \mathcal{E} l'ensemble des courbes intégrales passant par les points de E (limitées au domaine R) et par \mathcal{A} celles définies par les points A de E pour lesquels le vecteur de composantes $1, F(A), G(A)$ n'est pas semi-tangente à E : on a $\mathcal{E} + \mathcal{E}' = \mathcal{A} + \mathcal{A}'$.

En particulier, lorsque E est un continu, c'est nécessairement un arc d'intégrale dès que \mathcal{A} possède un seul élément isolé.

THÉORIE DES ENSEMBLES. — Sur la notion de contractibilité locale des ensembles. Note ⁽¹⁾ de M. KAROL BORSUK, transmise par M. Émile Borel.

La notion de connexité locale, introduite par M. S. Mazurkiewicz ⁽²⁾ et M. H. Hahn ⁽³⁾ pour caractériser topologiquement les images continues du segment rectiligne, a attiré l'attention sur l'importance d'une classe plus générale d'ensembles, à savoir de celle des ensembles localement connexes et compacts. Comme l'ont montré de nombreux travaux consacrés à l'étude de leurs propriétés, ils se distinguent, tant qu'il s'agit des ensembles plans, par la structure topologique relativement simple, se traduisant en particulier par des propriétés extrinsèques telles que la connexité locale des frontières des régions qui en constituent le complémentaire, l'accessibilité de tous les points de ces frontières, etc.

Or ces propriétés disparaissent lorsqu'on passe aux ensembles compacts et localement connexes arbitraires situés dans l'espace euclidien R_n à $n > 2$ dimensions.

J'introduis et j'examine ici (par des moyens de la théorie des ensembles de points) une notion topologique que j'appelle *contractibilité locale* ⁽⁴⁾ et qui permet de distinguer une vaste classe d'ensembles jouissant dans les espaces R_n , pour tout n , des propriétés extrinsèques mentionnées plus haut. Cette notion constitue sur le terrain de la théorie des ensembles de points

⁽¹⁾ Séance du 29 février 1932.

⁽²⁾ S. MAZURKIEWICZ, *C. R. Soc. Sc. Varsovie*, 6, 1913, p. 305 et 941.

⁽³⁾ H. HAHN, *Jahresber. D. Math.*, V, 23, 1914, p. 319.

⁽⁴⁾ Cf. ma Communication du II^e Congrès des Mathématiciens Polonais à Wilno (1931), où j'ai signalé cette notion à la suite d'un exemple de la coupure de R_3 qui, contrairement aux coupures du plan, est *localement connexe, tout en constituant une frontière commune de > 2 régions*. Pour les autres résultats de la présente Note, en particulier pour les détails de la démonstration des théorèmes I-IV, voir *Fund. Math.*, 19, sous presse.

(tout au moins pour les dimensions finies) un correspondant exact de la notion de connexité locale des topologistes combinatoires ⁽¹⁾, provenant de M. Alexander.

J'appelle *contraction* (dans un ensemble donné B) d'un ensemble $A \subset B$ vers un point $p \in B$ toute opération $f(x, t)$ définie pour $x \in A$ et $0 \leq t \leq 1$, continue pour les deux variables x et t à la fois et telle que :

1° $f(x, 0) = X$; 2° $f(x, t) \in B$, et 3° $f(x, 1) = p$, quels que soient $x \in A$ et $0 \leq t \leq 1$. Je dis qu'un point p d'un ensemble E en est un *point de contractibilité locale* (ou encore que E est *localement contractile au point p*), lorsque tout entourage (ensemble ouvert) $U \subset E$ de p contient un entourage V de p qui se laisse contracter dans U vers p . L'ensemble E est dit tout court *localement contractile* lorsqu'il l'est en chaque point.

Tout point de contractibilité locale est en même temps un point de connexité locale, mais non réciproquement. Il existe en effet, même sur le plan, des continus localement connexes dépourvus de points de contractibilité locale. Telle est, par exemple, la courbe universelle bien connue de M. W. Sierpinski ⁽²⁾.

La classe des ensembles localement contractiles comprend en particulier les espaces euclidiens, et plus généralement, vectoriels, tous les complexes de la topologie combinatoire, tous les ainsi dits rétractes absolus ⁽³⁾, etc.

Dans la suite, j'entendrai pour abréger par ensembles les ensembles métriques et compacts en soi. On a les théorèmes :

I. *Les ensembles localement contractiles plans coïncident avec les ensembles localement connexes, qui, tout au plus, coupent le plan en nombre fini de régions.*

II. *Si un ensemble localement contractile situé dans un espace R_n (où $n = 1, 2, \dots$) coupe cet espace, il le coupe en nombre fini de régions.*

III. *Étant donné dans R_n un ensemble localement contractile E, tout point de la frontière d'une région-composante quelconque de $R_n - E$ est accessible de cette région.*

IV. *Dans la même hypothèse, la frontière de E (par rapport à R_n) est localement connexe.*

Tous ces théorèmes résultent du lemme suivant :

I. *Pour qu'un ensemble E soit localement contractile, il faut et il suffit qu'il soit le rétracte d'un entourage dans tout espace métrique qui le contient,*

⁽¹⁾ Cf. S. LEFSCHETZ, *Topology*, p. 91 (New York, 1930).

⁽²⁾ W. SIERPIŃSKI, *Comptes rendus*, 162, 1916, p. 629.

⁽³⁾ K. BORSUK, *Fund. Math.*, 17, 1931, p. 159.

c'est-à-dire qu'il existe une fonction continue $f(x)$ définie dans un entourage W et telle que l'on ait :

$f(x) \in E$ pour tout $x \in W$ et $f(x) = x$ pour tout $x \in E$.

La démonstration de ce lemme ne diffère pas essentiellement de celle du théorème généralisé sur la déformation de M. S. Lefschetz ⁽¹⁾, mais n'exige pas l'appareil de la topologie combinatoire. Dans la démonstration du théorème I intervient en outre le théorème d'après lequel tout continu localement connexe qui ne coupe pas le plan en est un rétracte ⁽²⁾, et dans celle des théorèmes II-IV le lemme suivant :

2. *Étant donné dans R_n un ensemble localement contractile E et deux sphères, S_1 et S_2 , de centre commun $p \in E$ et de rayons respectifs $r_1 < r_2$, il n'existe qu'un nombre fini de composantes de $S_2 - E$ ayant des points communs avec S_1 .*

Ce lemme se déduit du théorème (équivalent au Fixpunktsatz de M. L. E. J. Brouwer) selon lequel une transformation continue d'un ensemble arbitraire $E \subset R_n$ ne peut laisser immobiles tous les points de la frontière de E que si le transformé contient tout l'intérieur de E ⁽³⁾.

Les théorèmes II et III se rattachent au théorème connu de M. Brouwer ⁽⁴⁾ (démontré d'abord pour le cas de $n = 2$ par M. Jordan), suivant lequel toute image homéomorphe d'une surface de la sphère n -dimensionnelle coupe R_n en deux régions et constitue leur frontière commune, accessible de ces régions en chaque point. En particulier, le théorème III constitue une généralisation notable de la seconde partie de cet énoncé.

ÉLASTICITÉ. — *Sur une correspondance étroite des théories de la poussée des terres de Coulomb et de Boussinesq.* Note de M. ÉDOUARD CALLANDREAU.

1. Coulomb fait l'hypothèse d'un *prisme-coin* homogène (de poids spécifique H et d'angle φ de terre coulante) de plus grande poussée. Ses lignes de rupture sont des droites.

Boussinesq applique la théorie de l'élasticité au massif pulvérulent incliné d'un angle ω sur l'horizon, à l'état d'équilibre-limite. L'angle de frottement intérieur, qui n'est plus constant que dans le gros du massif, c'est-à-dire au delà du plan de Maurice Levy, et vers la surface libre, croît entre

⁽¹⁾ *Op. cit.*, p. 92.

⁽²⁾ K. BORSUK, *Fund. Math.*, 18, 1932, p. 211.

⁽³⁾ K. BORSUK, *Fund. Math.*, 17, 1931, p. 161.

⁽⁴⁾ L. E. J. BROUWER, *Math. Ann.*, 71, 1911, p. 314 et 321.

ce plan et la paroi supposée verticale. Les lignes de rupture présentent alors dans cette région une partie curviligne. Boussinesq considère de tels massifs H_d et H_e hétérogènes quant à l'angle de frottement intérieur, susceptibles de pousser sur la paroi moins ou davantage que le massif homogène donné, et par conséquent de fournir des approximations, par défaut et par excès de la poussée.

2. Je dis qu'à chaque massif hétérogène H de Boussinesq correspond et réciproquement un et un seul massif homogène h de même *poussée*, d'angle de frottement intérieur égal à celui qui règne dans le gros du massif H , de même angle de frottement extérieur, et dont la droite de rupture émanée d'un point de la paroi est parallèle à la partie rectiligne de la ligne de glissement de H relative audit point.

Un massif H_d est défini par la même valeur φ de l'angle de frottement de sa partie principale, donc égal à celui du massif homogène donné, et de son angle de frottement extérieur. La composante normale de poussée $k\pi r$ à la distance r sur la paroi résulte de la valeur du coefficient :

$$(1) \quad K_0^{(4)} = \frac{\cos \omega \cos \varphi \cos^2(\varphi + \delta)}{\cos(\omega - \delta) \cos(\varphi - \delta)},$$

avec $\delta = \pi/4 - \varphi/2 + \omega + \chi$, où χ est le plus petit (en valeur absolue) angle négatif aigu solution de : $\sin \omega + \sin \varphi \cdot \sin(2\chi + \omega) = 0$.

Le massif H_e le plus faible par excès est défini par un angle de frottement de sa partie principale φ' atteignant la valeur φ contre la paroi, et par un angle φ_1 de frottement extérieur tel que

$$\tan \varphi_1 = \frac{\cos(\varphi' - \varepsilon + 2\delta) \sin \varphi}{1 - \sin(\varphi' - \varepsilon + 2\delta) \sin \varphi},$$

où l'angle aigu ε est donné par $\cos \varepsilon = \sin \varphi' / \sin \varphi$ et où δ a la même expression que précédemment φ y étant remplacé par φ' et ce dernier étant déterminé par la condition de minimum de l'approximation. La poussée exprimée comme plus haut résulte du coefficient :

$$(2) \quad K_0^{(1)} = \frac{\cos \omega \cos \varepsilon \cos(\varphi' + \delta)}{\cos(\omega - \delta) \cos(\varphi' - \varepsilon)} [1 - \sin \varphi \sin(\varphi' - \varepsilon + 2\delta)] \quad \text{avec} \quad \frac{dk'}{d\varphi} = 0.$$

D'autre part, le coefficient relatif à un *prisme-coin* homogène h d'angles φ et Φ de frottement intérieur et extérieur vaut, toujours avec la paroi verticale,

$$(3) \quad k_c = \cos \omega \cos \Phi \frac{\cos(2X + 2\omega) - \sin \varphi}{\cos(2X + \omega - \Phi) + \sin(\varphi + \Phi - \omega)},$$

avec, pour le prisme de plus grande poussée, la condition $dK_r/d\lambda$ déterminante de l'argument X .

Or on vérifie l'identité de (1) et de (3) où l'on fait Φ égal à φ dès que, condition nécessaire et suffisante, X vaut χ . On vérifie aussi l'identité de (2) et de (3) où l'on aurait fait φ et Φ respectivement égaux à φ' et φ , dès que X vaut le χ' relatif à la partie principale de H_r et tel que

$$\sin \omega + \sin \varphi' \sin (2\chi' + \omega) = 0.$$

Ce qui démontre la proposition, valable encore, étant donnée l'égalité des angles de frottement extérieur des massifs H et h s'il s'agit, au lieu de leurs composantes normales, des poussées elles-mêmes.

3. h_0 est naturellement inférieur à K_r . Les deux prismes correspondants qui appartiennent au même massif homogène h d'angle φ ne diffèrent en effet que par l'inclinaison, sur la ligne de pente du talus et vers l'origine de leur droite de rupture, caractérisée en fait par les arguments χ et X ; et X est, par hypothèse, relatif au prisme de plus grande poussée. On reconnaît aussi de suite que la *petite* différence $X - \chi$ est négative. D'autre part [mais la vérification est moins aisée, et il faut tout d'abord transcrire le coefficient (3) du massif d'angle φ sur un massif d'angle φ' ce que l'on fait en écrivant l'égalité des poussées des massifs $h(\varphi\varphi X)$ et $h(\varphi'\varphi, X_1)$, d'où la nouvelle valeur X_1 , d'argument à considérer] on constate que le *petit* écart $X_1 - \chi'$, où χ' est du reste supérieur à l'analogue X' de X pour le massif h d'angle φ' , est toujours positif. On déduit de là que la solution dite « de Coulomb », tout au moins pour le cas déjà général envisagé ici, est comprise entre les deux approximations par défaut et par excès, et du reste voisines de la théorie nouvelle qui retient leur moyenne arithmétique comme solution optima. Les résultats des deux théories ne peuvent donc, en pratique, différer notablement.

MÉCANIQUE. — *Sur un procédé à haute fréquence pour l'étude des vibrations tant à la surface qu'à l'intérieur d'un solide, et particulièrement des membrures d'un pont.* Note de M. **PAUL SANTO RINI**, présentée par M. A. Mesnager.

On connaît l'importance qui s'attache à l'étude des oscillations propres d'un pont soumis à une épreuve dynamique. Or, si la fréquence principale de l'ensemble d'un pareil pont est facilement mesurable, il en est autrement

(1) Séance du 29 février 1932.

de la détermination expérimentale des lois de la variation de l'état de vibration, d'une membrure à l'autre du système. A plus forte raison, l'exploration de la *propagation des phénomènes vibratoires dans l'intérieur même de l'ouvrage* supposé par exemple en béton ou en maçonnerie, nous était, jusqu'ici, entièrement interdite.

Pour étudier les mouvements périodiques tant à la surface que dans l'intérieur de la masse d'une pièce vibrante, j'utilise depuis quelque temps la notable sensibilité d'un procédé de mesure basé sur les variations de la capacité électrique d'un condensateur dont l'une ou les deux armatures sont rendues solidaires du corps vibrant.

Un pareil *condensateur-explorateur*, branché dans un circuit oscillant, influe sur la haute fréquence du circuit oscillant par la fréquence transmise mécaniquement sur ses armatures par les mouvements imperceptibles à nos sens de la masse vibrante.

Ceci acquis, certains procédés oscillographiques connus peuvent être mis à contribution pour rendre sensible qualitativement ou quantitativement la modulation caractéristique de l'état vibratoire qui nous intéresse.

Un moyen très simple pour déceler cette modulation consiste dans l'observation du courant-grille continu, hachuré à la fréquence du circuit oscillant, d'un *absorbomètre* ⁽¹⁾.

On peut distinguer différents cas suivant l'ordre de grandeur de la fréquence à étudier. En effet, si celle-ci est très basse, de l'ordre de quelques oscillations seulement par seconde, elle peut être inscrite directement par un millianpèremètre enregistreur intercalé dans le circuit de grille de la triode de l'appareil. Par contre, si les oscillations sont de fréquence musicale, elle peut être décélée par un écouteur téléphonique branché directement dans le même circuit de grille, à la suite du millianpèremètre ordinaire de l'appareil. En se basant sur les indications de celui-ci (déviations minimum), on règle l'appareil aux environs de la résonance des deux circuits : la fréquence de la modulation est alors directement perceptible à l'oreille dans les écouteurs et l'amplitude des oscillations est mesurable par exemple par un procédé d'extinction.

(1) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences d'Athènes*, 5, séances des 15 mai et 18 décembre 1930, p. 217 et 460, et 7, 14 janvier 1932, p. 35; *Le Constructeur de Ciment armé*, décembre 1930 à novembre 1931, 12, p. 265, et 13, p. 251; *Beton und Eisen*, 29, XII, 1930, p. 411.

J'ai appliqué ce procédé pour la détermination des oscillations propres d'une membrure d'un pont métallique en approchant simplement de l'une de ses parois planes une lame isolée, reliée par un câble à un absorbomètre : les deux surfaces métalliques constituant un condensateur-explorateur, une étude sommaire du mouvement vibratoire de la membrure du pont lors du passage d'un train a pu être ainsi effectuée à *distance et sans liaison mécanique quelconque avec la pièce vibrante*.

PHYSIQUE MATHÉMATIQUE. — *Quelques exemples d'oscillations non linéaires.*

Note (1) de MM. NICOLAS KRYLOFF et NICOLAS BOGOLUBOFF, présentée par M. J. Hadamard.

Les problèmes d'oscillations, dites linéaires, dans les circuits linéaires ne présentent plus guère actuellement de difficultés mathématiques.

Il n'en est pas ainsi, ce nous semble, pour les oscillations non linéaires (qui se produisent dans les circuits non linéaires), malgré des travaux récents. Les oscillations non linéaires interviennent d'une manière notable, même quelquefois souveraine, dans différentes applications, notamment dans la biologie (travaux de M. V. Volterra et de ses continuateurs), la chimie, la physique, l'astronomie (par exemple problème des Céphéides) et tout porte à croire que le problème de la *Mécanique non linéaire* est actuellement à l'ordre du jour. Or la difficulté principale dans cet ordre d'idées et sur laquelle on n'a pas attiré, ce nous semble, suffisamment l'attention, réside dans le fait que par exemple dans les circuits non linéaires, en particulier dans ceux qui interviennent dans la radiotechnique, peuvent exister des oscillations dont les fréquences sont des combinaisons linéaires

$$n_1 \omega_1 + n_2 \omega_2 + \dots + n_r \omega_r$$

des différentes fréquences $\omega_1, \omega_2, \dots, \omega_r$, dites principales, de sorte que les fonctions du temps t , représentant les oscillations, seront par essence les fonctions appelées en Analyse quasi périodiques (au sens de Bohl).

Par conséquent l'application des méthodes (2) célèbres de H. Poincaré,

(1) Séance du 22 février 1932.

(2) Utilisées récemment pour l'étude de la solution périodique en radiotechnique.

basées sur les développements des fonctions représentant les oscillations suivant les puissances des paramètres, ne suffit plus ici. En effet, les développements des fonctions quasi périodiques suivant lesdits paramètres (dont dépendent aussi les fréquences et les amplitudes, *ne donne pas la représentation adéquate* et peut fausser même le caractère des fonctions cherchées, sans parler du fait que les développements en question ne convergent pas uniformément sur tout axe réel, vu qu'ils contiennent des polynômes en t .

Nous avons donc choisi une autre voie, celle du développement suivant ledit paramètre, non de la fonction cherchée elle-même (qui représente les oscillations stationnaires étudiés), mais directement des amplitudes, des phases et des fréquences. Prenons, à titre d'exemple, l'équation non linéaire

$$(1) \quad \frac{d^2}{dt^2} I(t) + \omega^2 I(t) = \varepsilon f\left(\frac{dI}{dt}\right) + E \sin \alpha t,$$

intervenant dans les problèmes de radiotechnique et qui correspond au schéma classique. Dans l'équation (1), l'on a posé, pour abrégé,

$$\begin{aligned} \omega^2 &= \frac{1}{LC}, \quad \varepsilon = \omega [S(M - DL) - RC], \quad S = f_1(E_g + DE_a), \\ f(V) &= \omega \frac{f_1[E_g + DE_a + (M - DL)V] - f_1[E_g + DE_a] - RCV}{S(M - DL) - RC}, \end{aligned}$$

$f_1(V)$ est la caractéristique (qui peut être donnée graphiquement) de la lampe; E_a , E_g , les tensions initiales respectivement sur l'anode et la grille; D , la perméabilité; $E \sin \alpha t$, la force extérieure appliquée au circuit oscillant; I , la partie variable du courant dans le circuit considéré.

L'analyse à l'aide de laquelle nous avons obtenu nos résultats est basée sur la considération d'une équation aux dérivées partielles, spécialement formée, et dont l'intégrale $z(x, y)$, périodique de période 2π par rapport à chaque argument, vérifie la relation fondamentale

$$I(t) = Z(\omega t, \alpha t),$$

où ω est ce qu'on pourra appeler la fréquence propre du système.

En appliquant cette analyse, nous avons obtenu les résultats que voici:

1° *Les oscillations stationnaires sont composées des oscillations propres, des oscillations forcées* et, contrairement au cas des oscillations linéaires, aussi

d'oscillations combinées, de sorte qu'on a par exemple à ε^2 près :

$$(2) \quad I(t) = \frac{E}{\omega^2 - \alpha^2} \sin \alpha t + B \sin \omega(t + \varphi)$$

$$+ \varepsilon \left\{ \frac{1}{\omega g_{10} \cos \psi_{10}} \left[\sum_n \sum_m \frac{f_{n,m} g_{n,m} (\omega n + \alpha m) \sin(\varphi_{n,m} - \varphi_{n,m})}{(n\omega + m\alpha)^2 - \omega^2} \right] \sin \omega(t + \varphi) \right.$$

$$\left. + \sum_n \sum_m \frac{f_{n,m} \cos[(n\omega + m\alpha)t + \varphi_{n,m} + n\omega\varphi]}{(n\omega + m\alpha)^2 - \omega^2} \right\},$$

$$(3) \quad \omega^2 = \omega^2 - \frac{\varepsilon^2}{2\omega^2 B^2} \sum_n \sum_m \frac{f_{n,m}^2 (\omega n + \alpha m) \omega n}{(n\omega + m\alpha)^2 - \omega^2},$$

où $f_{n,m}$, $g_{n,m}$, $\varphi_{n,m}$, $\psi_{n,m}$ se déterminent par les relations

$$f\left(\omega B \cos x + \alpha \frac{E}{\omega^2 - \alpha^2} \cos y\right) = \sum_n \sum_m f_{n,m} \cos(nx + my + \varphi_{n,m}),$$

$$\cos x f'\left(\omega B \cos x + \alpha \frac{E}{\omega^2 - \alpha^2} \cos y\right) = \sum_n \sum_m g_{n,m} \cos(nx + my + \psi_{n,m}),$$

B (valeur approchée de l'amplitude de la vibration propre) se trouvant donné par

$$(4) \quad \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} f\left(\omega B \cos x + \alpha \frac{E}{\omega^2 - \alpha^2} \cos y\right) \cos x \, dx \, dy = 0,$$

qu'on pourrait aussi résoudre graphiquement.

2. La fréquence, dite propre, ω dépend non seulement des constantes du circuit, mais encore de l'amplitude de la force extérieure et cette dernière dépendance se trouve proportionnelle, pour les petites valeurs du paramètre ε , à ε^2 , de sorte que cette fréquence propre est d'autant plus stable que la valeur du paramètre ε est plus petite. Cette conclusion résulte de la formule (3), laquelle, pour le cas de l'absence de la force extérieure ($E=0$) (le cas des auto-oscillations) prend la forme

$$\omega^2 = \omega^2 - \frac{\varepsilon^2}{2\omega^2 B^2} \sum_{n=2}^{\infty} \frac{n^2}{n^2 - 1} f_n^2,$$

où

$$f_n^2 = \left[\frac{1}{\pi} \int_0^{2\pi} f(\omega B \cos x) \cos nx \, dx \right]^2 + \left[\frac{1}{\pi} \int_0^{2\pi} f(\omega B \cos x) \sin nx \, dx \right]^2,$$

et où B (l'amplitude de l'auto-oscillation) se détermine par l'équation

$$\int_0^{2\pi} f(\omega B \cos x) \cos x \, dx = 0,$$

laquelle, sous une autre forme, a été déduite par la construction des *lignes des oscillations*.

Des formules (2), (3) découle, par exemple, le résultat suivant :

3. Outre la résonance $\dot{\omega} \sim \alpha$, existent encore d'autres résonances, les résonances de démultiplication pour $\dot{\omega}$, voisines de $n/m\alpha$, par exemple pour

$$\frac{\alpha}{2}, \quad \frac{\alpha}{3}, \quad \frac{2\alpha}{3}, \quad \dots$$

OPTIQUE. — *Spectres d'absorption infrarouges de carbures à noyau.*

Note (1) de MM. P. LAMBERT et J. LECOMTE, présentée par M. A. Cotton,

Nous avons étudié, avec notre spectromètre enregistreur pour l'infrarouge (*Comptes rendus*, 189, 1929, p. 155), les spectres d'absorption suivants :

Carbures cyclohexaniques. — Le cyclohexane possède des bandes bien marquées à $14,75$; $13,9$; $11,55$; $11,04$; $9,73$; $7,88$; $7,56$ et $6,97\mu$ dont les deux premières sont indiquées pour la première fois. Plusieurs de ces maxima se retrouvent, avec de faibles déplacements, dans les spectres du méthylcyclohexane et des méta- et paradiméthylcyclohexanes; mais les spectres de ces carbures sont nettement différenciés ainsi que celui du cyclohexane. Ces résultats sont nouveaux, à l'exception d'une partie de ceux que nous ont donnés le cyclohexane et le paradiméthylcyclohexane.

Relativement aux carbures benzéniques correspondants, on constate que la vibration benzénique apparaît avec les bandes du cyclohexane à $14,75$ et $9,73$. Les bandes caractéristiques des diméthylcyclohexanes, qui d'ailleurs n'avaient pas encore été signalées, à $15,82$ et $14,84$ pour la position *méta*, à $15,56$ pour la position *para* (l'ortho nous ayant fait défaut) correspondent à celles de $14,45$ et $13,02$ du métaxylène et de $12,57$ du paraxylène.

(1) Séance du 29 février 1932.

Mais, à part ces analogies, les positions des maxima d'absorption des carbures cyclohexaniques ne se présentent comme entièrement différentes de celles des carbures benzéniques correspondants. Pour ne citer qu'une discordance frappante, la double bande vraiment forte du toluène à $13^{\mu},66$ et $14^{\mu},38$ manque entièrement dans le méthylcyclohexane. En ce qui concerne les intensités d'absorption, les carbures cyclohexaniques peuvent s'examiner ici sous des épaisseurs environ dix fois plus grandes que les carbures benzéniques correspondants.

Carbures cyclohexéniques. — La formule de ces corps indique qu'ils devraient occuper une situation intermédiaire entre les carbures cyclohexaniques et les carbures benzéniques. Ce fait ne se vérifie pas dans les spectres d'absorption infrarouges, presque entièrement nouveaux, du cyclohexène et des trois méthylcyclohexènes.

1° Il apparaît vers $15^{\mu},5$ une bande large, mais intense que nous attribuons à la liaison $C=C$, car elle se retrouve également dans des spectres de carbures éthyléniques que nous avons obtenus au cours d'autres recherches. Une certaine dissymétrie de la molécule semblerait nécessaire pour provoquer ce maximum, car il ne se retrouve pas avec le benzène, qui suivant le schéma de Kékulé, posséderait trois doubles liaisons.

2° Les groupements $C-H$ vibrent avec une intensité particulière en donnant lieu à un maximum très prononcé vers $13^{\mu},7$, qui n'existe ni pour le benzène, ni pour les quatre carbures cyclohexaniques que nous avons étudiés ici.

3° En dehors des deux bandes précédentes, le spectre des quatre carbures cyclohexéniques se compose d'un nombre de maxima (plus ou moins bien marqués) plus élevé que pour les autres classes de carbures à noyau.

4° On ne découvre pas de déplacements systématiques en passant de l'ortho au méta et au paraméthylcyclohexènes, mais seulement des variations dans l'intensité des bandes.

Carbures naphthaléniques. — Le naphtalène, les α et β -méthyl-naphthalènes, les diméthyl-naphthalènes 1:6 et 2:6, parmi lesquels seul le premier carbure avait été examiné avant nous jusqu'à 12^{μ} , présentent en commun leurs principales régions d'absorption. Elles se placent vers 7; 8,9-9; 9,8; 10,50 de $12,5$ à 14 et entre $15,5$ et 16^{μ} . Mais la structure de ces zones ainsi que les bandes secondaires varient d'un dérivé à l'autre.

1° La partie du spectre comprise entre $12,5$ et 14^{μ} conduit aux résultats les plus intéressants. Le naphtalène donne lieu à $12^{\mu},80$ à une bande très forte et caractéristique du noyau naphthalénique, qui semble bien être

la réplique de la bande du benzène vers $14^{\circ},8$. L'introduction d'un ou de deux groupements méthylés déplace le maximum du naphthalène vers $12^{\circ},3$ en moyenne, mais il lui conserve sa grande intensité. En même temps apparaissent également deux bandes : l'une dont la position oscille entre $13,3$ et $13^{\circ},6$, et qui correspond à un maximum propre aux chaînes aliphatiques, et l'autre vers 13° que nous serions tentés d'attribuer au noyau naphthalénique.

2° Les spectres des α et β -méthyl-naphthalènes ne sont pas identiques, mais très voisins. On distingue beaucoup mieux ceux des diméthyl-naphthalènes 1:6 et 2:6 : en particulier le premier possède quatre bandes bien marquées à $12,24$; $12,71$; $13,30$ et $13,92\mu$ alors que, pour l'autre carbure, le premier de ces maxima est seul intense.

3° Une étude comparative des bandes du β -méthyl-naphthalène et du diméthyl-naphthalène 2:6, à l'état d'une mince pellicule solide ou en dissolution dans le sulfure de carbone, n'indique pas de changements essentiels dans le spectre.

La transmission du tétrahydronaphthalène rappelle beaucoup celle des carbures naphthaléniques qui précèdent, surtout entre 12 et 14° . Par contre, entre le naphthalène et le décahydronaphthalène, qui est le carbure saturé correspondant, on constate des différences aussi marquées, quoique d'un ordre tout différent, qu'entre le benzène et le cyclohexane.

Carbures benzéniques à plusieurs noyaux. — Dans le diphényl, le diphénylméthane et le triphénylméthane (résultats nouveaux sauf une partie de ceux du diphénylméthane), contrairement aux carbures naphthaléniques qui précèdent, les noyaux benzéniques sont reliés au reste de la molécule par un seul atome de carbone. Le diphényl, principalement par ses quatre maxima très nets de $12,75$; $13,56$; $14,32$ et $14,85^{\circ}$, indique la présence de vibrations différentes de celles des carbures benzéniques ou naphthaléniques. Le spectre du diphénylméthane s'interprète fort bien en considérant ce carbure comme un phényltoluène. On retrouve, en effet, deux maxima très intenses vers $13,6$ et $14^{\circ},3$, ainsi que deux autres vers $9,35$ et $9^{\circ},83$, qui rappellent beaucoup ceux du toluène. Une comparaison, à température égale, de la même cuve de diphénylméthane à l'état surfondu et à l'état solide, n'a pas indiqué de variations notables dans la place des bandes d'absorption. Le spectre du triphénylméthane offre des analogies très nettes avec celui du carbure précédent, mais il s'en distingue principalement par l'adjonction d'une nouvelle bande très intense vers $15^{\circ},05$.

SPECTROSCOPIE. — *Spectres d'absorption des terres rares dans le proche infrarouge*. Note ⁽¹⁾ de MM. R. FREYMANN et S. TAKVORIAN, présentée par M. G. Urbain.

Alors que l'étude des spectres d'absorption des terres rares dans le visible et l'ultraviolet a fait l'objet de nombreuses recherches, peu de travaux ont été effectués jusqu'ici relativement à l'infrarouge ⁽²⁾ ⁽³⁾.

L'appareil ⁽⁴⁾ à cellule thalofide précédemment décrit, permet l'étude de la région 0^{μ} ; 82-1^μ, 16 avec une précision de $\pm 5^{\circ}$.

Les différents éléments ont été étudiés sous forme de chlorures neutres, à des concentrations comprises entre 8N et N/32, et sous une épaisseur constante de 1^{cm}; ils proviennent de fractionnements très poussés et ne présentent pas de bandes d'absorption étrangères dans le visible.

On sait que l'eau, employée ici comme solvant, possède dans la région infrarouge une bande d'absorption à 9735 Å; cependant il faut souligner qu'étant donnée la faible épaisseur de la cuve, et aux concentrations élevées utilisées, cette absorption est très inférieure à celle des terres rares.

Terres cériques. — Des solutions 4N de chlorure de lanthane et 8N de chlorure de cérium n'ont présenté aucune bande d'absorption. Par contre, on observe pour les chlorures de praséodyme, de néodyme, de samarium des bandes intenses.

Ainsi le praséodyme (C=8N et 4N) possède une bande dont le maximum se trouve à 10182 Å.

Le néodyme, étudié à la concentration 8N, présente deux larges bandes voisines, qui se résolvent en trois aux concentrations 2N et N/2; les maxima de ces bandes sont situés respectivement à 8660, 8755 et 8891 Å; la seconde, marquée seulement par un point d'inflexion de la courbe d'absorption, disparaît, ainsi que la bande 8891 Å, pour une concentration comprise entre

b

⁽¹⁾ Séance du 7 mars 1931.

⁽²⁾ H. BECQUEREL, *Ann. de Phys.*, 30, 1883, p. 5.

⁽³⁾ JONES et ses collaborateurs, *Publication Carnegie Inst. Washington*, 190, 1913.

⁽⁴⁾ R. FREYMANN, *Comptes rendus*, 193, 1931, p. 656.

N/8 et N/32. Par contre, la bande 8660 Å persiste pour N/64, ce qui est intéressant du point de vue analytique.

Pour le samarium, on observe à la concentration 8N une bande de maximum 9508 Å et une autre, large ⁽¹⁾, à 10869 Å. Par dilution, la bande 9508 Å disparaît pour une concentration comprise entre N/8 et N/2, alors que la bande 10869 Å reste toujours très intense et s'observe nettement encore pour N/24.

Il y a lieu d'insister sur le fait que les bandes d'absorption du samarium dans le visible, étudiées dans les mêmes conditions, disparaissent à une concentration voisine de N/2.

Terres yttriques. — Aucune bande d'absorption n'est observable pour les solutions de chlorures d'euporium 3N, de gadolinium 5N, de terbium N, d'yttrium 8N, de thulium N/2.

Le dysprosium est caractérisé par deux bandes; l'une à 9090 Å, l'autre à 11054 Å. Ces bandes, très intenses aux concentrations 3N, N/2, N/8, s'observent encore pour N/32. A remarquer que, dans les mêmes conditions, les bandes d'absorption visibles du dysprosium s'effacent pour N/2.

Le holmium examiné présente aux concentrations 4N, 2N, N/2, N/8 des bandes attribuables au dysprosium. On y distingue en outre une bande faible à 8930 Å.

L'erbium, 4N, 2N, N/2, possède une bande intense à 9742 Å (très voisine de celle de l'eau).

Les fractions de lutécium et d'ytterbium étudiées présentent des bandes aux environs de 9400 Å et 9740 Å, cette dernière est au voisinage immédiat de celle de l'eau et, à concentration égale, d'intensité bien supérieure à celle de l'erbium; comme l'intensité de ces bandes croît avec l'enrichissement en lutécium, il semble que l'on puisse les attribuer à cet élément.

En résumé, cette étude des spectres d'absorption infrarouge des terres rares a permis de déceler de nouvelles bandes d'absorption, d'en dédoubler d'autres et surtout de montrer l'intérêt analytique de la question.

(1) Malgré la largeur de cette bande, on n'observe pas de dédoublement par dilution.

TÉLÉVISION. — *Nouveau procédé d'étude et de réglage d'une transmission de télévision.* Note ⁽¹⁾ de M. MAURICE ROBERT, présentée par M. Paul Janet.

On sait que, en télévision, bien qu'on prenne soin d'utiliser les parties rectilignes des caractéristiques des cellules et des lampes des amplificateurs on observe des déformations considérables qui sont dues :

- 1° A l'inertie des cellules;
- 2° A l'inertie des amplificateurs de départ et d'arrivée;
- 3° Aux phénomènes de transmission dans les lignes;
- 4° A la modulation et à la réception dans le cas de transmission par T. S. F.

Tous ces facteurs ne sont pas indépendants mais réagissent au contraire les uns sur les autres; le fonctionnement de la ligne, dans le cas d'une transmission par fil par exemple, dépend des amplificateurs de départ et d'arrivée. C'est ce qui explique l'échec des essais de compensation de ligne pour la télévision. Aussi avons-nous cherché une méthode tenant compte du fonctionnement total de l'installation.

On sait que les appareils actuels de télévision utilisent le procédé dit par balayage, qui consiste à explorer et à reproduire successivement tous les points de l'image ou de l'objet à transmettre en un douzième de seconde, la persistance des impressions lumineuses permettant à l'œil de l'observateur à l'arrivée de reconstituer l'image et même d'en suivre les mouvements.

Supposons l'objet immobile ⁽²⁾; le flux lumineux Φ reçu par la cellule pourra être représenté par une fonction de période $1/12^{\circ}$ de seconde. Pour que la transmission soit correcte, il suffit qu'à chaque instant l'intensité lumineuse de la lampe à néon à l'arrivée soit proportionnelle à Φ .

Remarquons que Φ peut être considéré comme la somme d'un flux à variation sinusoïdale en fonction du temps de fréquence $F = 12$ et de divers

⁽¹⁾ Séance du 29 février 1932.

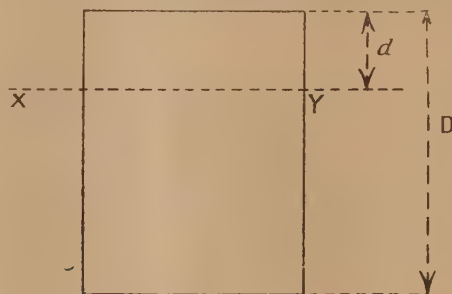
⁽²⁾ Dans le cas où l'objet n'est pas immobile devant l'analyseur optique, il se produit une déformation de la fonction Φ , sans influence sur la qualité de la transmission pourvu que la vitesse de déplacement reste faible.

harmoniques dont les fréquences sont comprises entre $F = 12$ et la fréquence limite F_1 correspondant au plus petit détail transmissible ⁽¹⁾.

Comme par hypothèse nous utilisons dans les parties rectilignes des caractéristiques, une variation sinusoïdale de flux au départ donnera lieu à une variation sinusoïdale d'intensité lumineuse de la lampe à néon à l'arrivée.

Nous obtiendrons donc une bonne transmission si le fondamental et chacun des harmoniques se reproduisent au récepteur avec des amplitudes proportionnelles à celles qu'ils avaient respectivement dans l'émetteur et avec des retards constants.

C'est une méthode propre à vérifier ces points que nous allons étudier :



Plaçons devant l'analyseur optique, que nous supposons à exploration verticale ⁽²⁾, un papier (ayant les dimensions maxima de l'image transmissible) dont la densité photographique, constante le long d'une même horizontale xy , ait, le long d'une ordonnée, une répartition sinusoïdale ⁽³⁾ :

$$\delta = \delta_0 \sin 2\pi \lambda \frac{d}{D},$$

λ étant une constante entière. Nous recevrons sur la cellule, si N est le nombre de balayages de l'exploration, n le nombre de tours par seconde du système tournant (en général 12), un flux sinusoïdal en fonction du temps de fréquence $F = \lambda n N$.

⁽¹⁾ Les dimensions minima des détails transmissibles dépendent du nombre de balayages dans l'exploration de l'objet et par suite du nombre de trous ou de miroirs du système tournant.

⁽²⁾ Dans le cas d'exploration horizontale, il suffira d'employer le même papier tourné de $\pi/2$.

⁽³⁾ Un tel papier peut être réalisé facilement par procédé mécano-photographique.

D'après ce qui a été dit plus haut, il est facile de voir que nous obtiendrons à l'arrivée sur l'écran une image dont les éclairéments en chacun des points reconstitueront la disposition sinusoïdale des densités photographiques au départ.

Un dispositif spécial nous a permis de vérifier expérimentalement ce point et de mesurer l'amplitude E à l'arrivée, c'est-à-dire la différence des éclairéments entre l'horizontale $x'y'$ la plus éclairée et l'horizontale $x''y''$ la plus sombre.

Plaçons maintenant successivement devant l'analyseur optique des papiers pour lesquels $\lambda = \lambda_1, \lambda_2, \lambda_3, \dots, \lambda_n$ et ayant tous des densités de même amplitude.

Nous obtenons à l'arrivée les amplitudes correspondantes

$$E_1, E_2, E_3, \dots, E_n.$$

Il nous est alors possible de tracer la courbe des amplitudes E en fonction de λ , c'est-à-dire des fréquences F , pour le fonctionnement total de la transmission.

On peut déceler immédiatement les fréquences qui sont partiellement arrêtées ou exagérées. Il est facile ensuite d'introduire des dispositions de correction et de les régler par approximations successives en contrôlant chaque fois le résultat obtenu par la méthode indiquée ci-dessus.

Par ce moyen, il nous a été possible de réaliser de façon satisfaisante une transmission de télévision par ligne téléphonique ordinaire de 10^{km} de longueur (1).

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Sur la structure fine des rayons α du ThC.*

Note de MM. S. ROSENBLUM et M. VALADARES, présentée par M. A. Cotton.

Dans le but de préciser les résultats donnés par l'un de nous (2) sur les rayons α de long parcours (3) émis par $\text{ThB} + \text{C} + \text{C}'$ nous avons repris les expériences sur les rayons α du ThC à l'aide du grand électro-aimant de l'Académie des Sciences. Le dispositif expérimental était le même, mais nous

(1) Cette méthode est également applicable dans la télévision par T. S. F., et même dans le cas d'une transmission mixte par ligne et par T. S. F.

(2) S. ROSENBLUM, *Comptes rendus*, 193, 1931, p. 848.

(3) E. RUTHERFORD, WYNN WILLIAMS et LEWIS, *Proc. Roy. Soc., A*, 133, 1931, p. 684.

avons amélioré les conditions des expériences (intensité rayonnante plus grande, temps de pose plus long, champ plus régulier, développement lent des plaques photographiques). Nous avons obtenu des images plus nettes pour les raies précédemment désignées par α_{II} et α_I (parcours $9^{cm},8$ et $11^{cm},5$ dans l'air); sur le cliché le plus exposé on aperçoit une nouvelle raie α_{III} , très voisine de α_{II} , mais dont l'existence ne nous semble pas encore définitivement établie.

D'autre part nous signalons l'existence d'une raie nouvelle très faible α_s dans la structure fine des rayons α attribuée au thorium C et nous confirmons également l'existence de la raie α_s qui avait été donnée comme douteuse par l'un de nous (¹).

Dans le tableau I sont données les vitesses (²) et les énergies correspondant aux particules α émises par le ThC + C'; le tableau II contient leurs différences énergétiques et les énergies des rayons γ émis par le ThC + C'', une quatrième colonne contient les énergies des rayons β , d'après Black (³), qui ont permis de calculer celles des rayons γ .

TABLEAU I.

Raies.	Vitesses des particules $\alpha \times 10^{-9}$ cm/sec.	Énergies des particules α en e KV $\times 10^{-3}$.	Raies.	Vitesses des particules $\alpha \times 10^{-9}$ cm/sec.	Énergies des particules α en e KV $\times 10^{-3}$.
α_I	2,24 ₈	10,5 ₂	α_1	1,709	6,072
(α_{III} ?)	(2,14)	(9,6)	α	1,703 ₆ (¹)	6,032
α_{II}	2,13 ₄	9,4 ₅	α_2	1,663	5,747
ThC'	2,053	8,770	α_4	1,642	5,604
			α_3	1,639	5,584
			α_5	1,621	5,458

(¹) S. ROSENBLUM, *Journal de Physique et le Radium*, 7^e série, 1, 1930, p. 438-444

(²) Ces valeurs sont calculées en utilisant les données préliminaires d'une nouvelle étude de la topographie du champ magnétique utilisé dans ces expériences et les valeurs pour ThC' et ThC sont en parfait accord avec les nombres donnés par Briggs. Un travail détaillé sur les vitesses absolues de certains groupes de rayons α sera prochainement publié par l'un de nous et M. Dupouy.

(³) BLACK, *Proc. Roy. Soc., A*, 109, 1925, p. 166.

(⁴) S. ROSENBLUM, *Comptes rendus*, 193, 1931, p. 848.

TABLEAU II.

Raies.	Différences énergétiques en ε KV ⁽¹⁾ .	Énergies des rayons γ en KV.	Énergies des rayons β correspondants aux rayons γ en ε KV.
$\alpha-\alpha_1$	40,6	40,8	25,2; 25,9; 27,8 36,9; 38,0; 39,8
$\alpha-\alpha_2$	291	292	204,2; 275,6
$\alpha-\alpha_3$	457		
$\alpha-\alpha_4$	437	439	351,5
$\alpha-\alpha_5$	585	590	502,5; 572,9
$\alpha_1-\alpha_2$	332	332	244,6
$\alpha_1-\alpha_3$	498		
$\alpha_1-\alpha_4$	477	479	391,3
$\alpha_1-\alpha_5$	627	627	540,0
$\alpha_2-\alpha_3$	166	163	75,8
$\alpha_2-\alpha_4$	146	145	57,7; 128,3
$\alpha_2-\alpha_5$	295	292	204,2; 275,6
$\alpha_3-\alpha_4$	20,7		
$\alpha_3-\alpha_5$	128	128	40,4
$\alpha_4-\alpha_5$	150		

La découverte de la raie α_5 permet de déterminer cinq nouvelles différences énergétiques et de compléter le tableau des coïncidences numériques entre ces différences et les énergies des rayons γ .

Quelle que soit l'interprétation ⁽²⁾ définitive de la structure fine, sa liaison numérique étroite avec le rayonnement γ ne peut plus être mise en doute.

Nous ajoutons qu'il nous a été possible, avec le même dispositif expérimental, de mettre en évidence l'existence de nouvelles raies dans le spectre magnétique β du ThB + C + C' (région de $H_c < 700$ cm/gauss). Ces raies figurent dans le tableau III.

⁽¹⁾ Dans le calcul des différences énergétiques on a tenu compte de la correction correspondant au recul de l'atome qui émet la particule α .

⁽²⁾ N. FEATHER, *Phys. Rev.*, 34, 1929, p. 1558-1565; G. GAMOW, *Constitution of atomic nuclei and radio-activity*, 1931; THIBAUD, *Comptes rendus*, 191, 1930, p. 656.

TABLEAU III. — $H\rho$ en cm/gauss.

Black.	Rosenblum Valadares.	Intensité
541	541.....	très forte
-	542.....	moyenne
548	548.....	forte
568	569.....	très faible
658	658.....	très forte
-	660.....	faible
668	668.....	très faible
684	683.....	forte
689	689.....	faible

On peut interpréter la nouvelle raie $H\rho = 542$ et la raie $H\rho = 668$ en admettant qu'elles sont produites par un nouveau rayonnement γ de l'ordre de 40 kilovolts.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur l'intervention d'équilibres d'oxydation-réduction dans la perméabilité d'une membrane.* Note de M. **P. REISS**, présentée par M. A. d'Arsonval.

Une membrane de collodion imbibée d'eau est perméable, d'une part à des réducteurs forts en solution, et d'autre part à toute une série de colorants tampons d'oxydation-réduction (bleu de Nil, bleu de crésyle, phénosafranine). Les expériences suivantes montrent que cette perméabilité présente de notables modifications si les réducteurs et les colorants sont en présence simultanément et peuvent réagir ensemble.

Le dispositif utilisé consiste en une membrane de collodion obtenue par le procédé habituel, serrée entre deux cupules à larges bords rodés et fixés par un dispositif approprié. A travers la membrane, on met en présence deux solutions aqueuses dont l'une contient un réducteur fort. Chaque cupule, d'autre part, a deux tubulures, l'une portant une électrode de platine, l'autre établissant la liaison avec une demi-pile au calomel. On peut ainsi mesurer les potentiels d'oxydation-réduction des deux solutions pendant l'expérience et suivre l'équilibration du réducteur à travers la membrane. Dans les conditions de nos expériences, les compartiments contiennent 30^{cm³}, et la lame de collodion de séparation a 10^{cm²} de surface libre.

Si les deux compartiments contiennent exclusivement des solutions de

réducteur (hydrosulfite de Na ou chlorure de Ti) de concentrations différentes, en l'absence de colorants, l'équilibre est sensiblement atteint dans un temps ne dépassant pas 24 heures.

Il n'en est plus de même, si l'on prend une membrane colorée par un tampon d'oxydation-réduction et qu'on examine sa perméabilité aux réducteurs forts, ou encore si l'on place d'un côté d'une membrane une solution du même colorant oxydé (tamponné pour le pH par des phosphates) et de l'autre une solution du même colorant réduit (même en présence d'un excès d'hydrosulfite). Un exemple montre l'évolution d'un tel système :

Membrane colorée à la nigrosine, compartiments remplis d'eau distillée; on ajoute dans l'un 0 cm³,1 de la solution commerciale de chlorure de Ti; on ferme hermétiquement. Les potentiels d'oxydation-réduction des compartiments sont + 345 (eau distillée) et - 310 mV (TiCl₃); la différence de potentiel mesurée entre les électrodes de platine est 650 mV. Les potentiels restent invariables pendant 3 jours. Le 4^e jour les potentiels (dans le même ordre que précédemment) deviennent + 330, - 210 et 550 mV; le 6^e jour + 320, + 305 et 25 mV. La solution de chlorure de Ti s'est troublée et, à l'ouverture des récipients, elle ne se montre plus réductrice.

Dans toutes les expériences de ce type on n'observe pendant les premiers jours qu'une faible tendance à l'équilibration des potentiels⁽¹⁾; ce n'est que dans une phase finale que disparaissent (vraisemblablement par une destruction sur place de l'hyposulfite ou une précipitation du sel de Ti) la différence de potentiel entre les deux solutions en présence et leur pouvoir réducteur.

Le déséquilibre initial entre les deux compartiments séparés par une membrane colorée se maintient tant que la membrane en contact avec la solution réductrice reste colorée; mais si le réducteur est capable de réduire le colorant fixé sur la membrane, l'équilibre s'établit rapidement, comme si cette membrane ne contenait pas de colorant; celui-ci y persiste cependant à l'état réduit. L'imperméabilité paradoxale de la membrane colorée n'existe que pour les réducteurs; la membrane reste parfaitement perméable pour des molécules grosses, mais indifférentes au point de vue oxydation-réduction. Le tableau ci-après montre par quelques exemples la différence considérable de vitesse avec laquelle le système aboutit à l'égalisation des potentiels, suivant que la membrane est colorée ou non.

(1) Dans une expérience témoin à membrane non colorée la différence de potentiel disparaît presque complètement en 19 heures.

Numéro de l'expérience.	Colorant.	Réducteur.	Durée de l'expérience.	Potentiel initial.	Potentiel. final.
-------------------------------	-----------	------------	------------------------------	-----------------------	----------------------

Membrane incolore.

39.....	néant	hydrosulfite	3 heures	680 mV	0 mV
77.....	»	chlorure de Ti	19 »	680 »	225 »

Membrane décolorée par un excès de réducteur.

15.....	bleu de crésyle	hydrosulfite	1 jour	760 mV	70 mV
47.....	phénosafranine	chlorure de Ti	8 heures	665 »	60 »

Membrane restée colorée pendant l'expérience.

				Potentiel après 24 heures.	
13.....	bleu de Nil	hydrosulfite	4 jours	300 mV	230 mV
19.....	bleu de crésyle	»	3 »	450 »	450 »
31.....	phénosafranine	»	3 »	690 »	560 »
70.....	nigrosine	»	5 »	510 »	350 »
49.....	phénosafranine	chlorure de Ti	2 »	670 »	632 »
57.....	nigrosine	»	5 »	640 »	550 »

Le blocage de la perméabilité pour les réducteurs forts semble donc en relation avec la présence dans la membrane d'un corps présentant un équilibre d'oxydation-réduction réversible. Nous avons ainsi un nouvel exemple de l'intervention de facteurs électriques dans la perméabilité d'une membrane. On peut rapprocher de ces faits d'une part les phénomènes de polarisation électrique des membranes par adsorption d'ions (Girard) et d'autre part les modifications des pK d'indicateurs de pH fixés sur une membrane (Vlès) ⁽¹⁾. Dans les deux phénomènes on admet l'existence d'actions électrostatiques, susceptibles elles-mêmes d'intervenir pour modifier la perméabilité d'une membrane à des ions.

(¹) Dans nos expériences les Eh des colorants fixés sur la membrane de collodion se trouvent effectivement modifiés : les membranes se décolorent à des potentiels notablement plus bas que le colorant en solution et elles peuvent se colorer dans une solution du colorant réduit.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur les alliages argent-cuivre*. Note de MM. W. BRONIEWSKI et S. ROSLACZ, transmise par M. H. Le Chatelier.

Parmi les alliages précieux, ceux de l'argent avec le cuivre, connus depuis les temps les plus anciens, sont encore actuellement les plus répandus, surtout pour la frappe des monnaies et les services de table. Ils ont une structure très simple formée par deux solutions solides limites et leur mélange, ce qui fait citer, comme exemples classiques dans les cours de métallographie, les diagrammes de leurs propriétés physiques en fonction de la composition.

Notre étude avait pour but la détermination de quinze paramètres, dont cinq seulement avaient été étudiés précédemment.

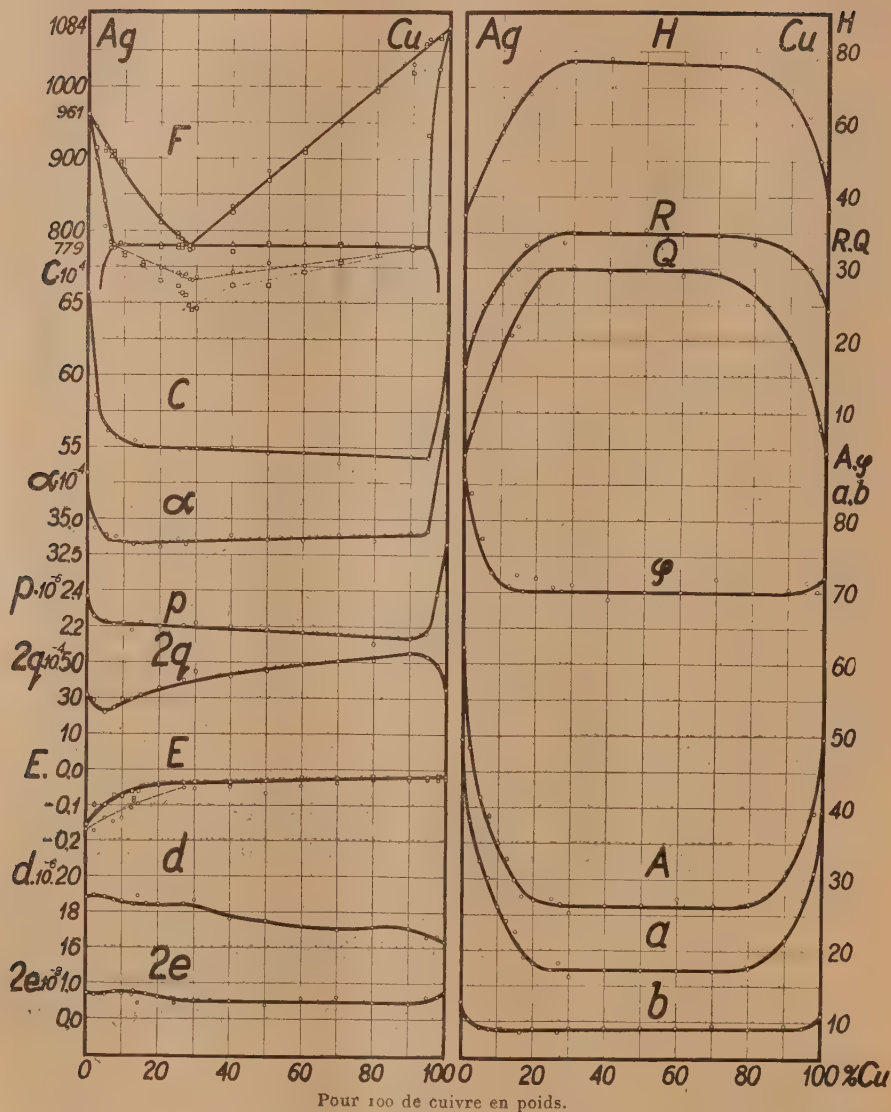
Les résultats obtenus sont reproduits sur la figure ci-après.

L'analyse thermique était faite par enregistrement photographique, très lent, à l'échauffement (après recuit) et au refroidissement. Le diagramme F nous indique l'eutectique à 779° et à 71 pour 100 d'argent. Les solutions solides au solidus, fixées par les courbes de paliers et la micrographie, paraissent s'étendre à 7 pour 100 du côté de l'argent et à 6 pour 100 du côté du cuivre. Ces chiffres sont supérieurs à ceux des anciennes études (Lepkowski, 1908) et quelque peu inférieurs aux données des recherches récentes (Stockdale, 1931).

Les propriétés physiques et mécaniques furent étudiées sur les alliages fondus dans des creusets de graphite au four à cryptol et transformés en fils de 5^{mm} de diamètre. Le recuit se faisait 12 heures à 650° dans de l'anhydride carbonique. Les mesures étaient faites par des procédés qu'un de nous avait déjà eu l'occasion d'appliquer à d'autres alliages (¹),

Les courbes de la conductivité électrique (C), du coefficient de température de la résistance (α) et de la dureté (H) diffèrent quelque peu par leur valeur absolue de celles qui furent établies par MM. Kurnakow, Puschin et Senkowski (1910), mais s'en rapprochent sensiblement par l'allure générale. La courbe de la force électromotrice de dissolution (E) montre, au voisinage du cuivre, une allure différente de celle indiquée par M. Herschkowitsch (1898).

(¹) *Comptes rendus*, 186, 1928, p. 1615; 187, 1928, p. 651; 190, 1930, p. 1412; 193, 1931, p. 38.



F, courbe de fusibilité au refroidissement (cercles) et à l'échauffement (carrés); C, conductivité électrique à 0°; α, coefficient de température de la résistance électrique entre 0° et 100°; p, pouvoir thermo-électrique à 0° par rapport au plomb; 2q, variation du pouvoir thermo-électrique entre -78° et +100°; E, valeur maxima et minima de la force électromotrice de dissolution dans une solution de sulfate de cuivre par rapport à une électrode normale; d, coefficient de dilatation à 0°; 2e, variation du coefficient de dilatation entre 17° et 444°; H, dureté Brinell; R, résistance à la traction; Q, limite élastique; φ, striction en pour 100; A, allongement total à la rupture en pour 100; a, allongement proportionnel; b, allongement par striction = A - a.

Sur les diagrammes des propriétés mécaniques (H , R , Q , α , A , a et b), la partie moyenne, peu différente d'une droite et censée représenter les mélanges, est de beaucoup plus restreinte que le domaine de ces mélanges. Ceci montre que tous les alliages en question subissent facilement un traitement thermique qui les améliore, par le simple fait d'un refroidissement dans l'air après recuit. Le dépôt de cristaux très petits provenant de la décomposition partielle des solutions solides, en est probablement la cause. Par un refroidissement assez lent, les limites des solutions solides peuvent être réduites au voisinage de 1 pour 100 à la température ordinaire.

Tous les alliages argent-cuivre, préparés dans une atmosphère réductrice, sont malléables et manifestent une forte striction (φ) et un allongement satisfaisant à la rupture (A). Il est à remarquer que cet allongement est dû surtout à l'amincissement uniforme de l'éprouvette (a) alors que la striction produit une augmentation de l'allongement (b) moins forte et sensiblement constante.

Par contre, la fusion des alliages argent-cuivre dans un milieu oxydant donne lieu à la formation de l'oxydure de cuivre, soluble dans l'alliage et modifiant sensiblement ses propriétés physiques et mécaniques.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action des amines primaires sur le sulfate de dicyandiamidine*. Note⁽¹⁾ de M. A. PERRET, présentée par M. G. Urbain.

Pour transformer la dicyandiamidine en guanidine, on a préconisé successivement l'oxydation par $KClO_3 + HCl$ ⁽²⁾, ensuite plus récemment, l'hydrolyse sous pression en présence de sels métalliques ⁽³⁾, et finalement l'hydrolyse ménagée de la base sous l'action de l'acide carbonique ⁽⁴⁾. Nous nous sommes proposé d'étudier l'action des bases primaires sur le sulfate acide de dicyandiamidine. On pouvait espérer réaliser des condensations d'amines avec la guanidine par destruction de la fonction $—CONH^2$ sous l'action hydrolysante de la fonction acide libre. Contrairement à notre attente, nous avons observé, lorsque la température est suffisante, une transformation de la dicyandiamidine pouvant devenir quantitative en sulfate de guanidine et d'urée symétrique correspondant à la base employée,

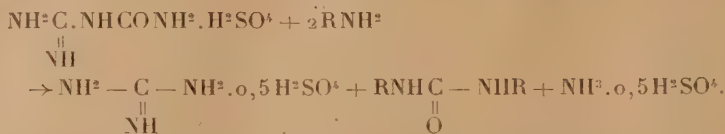
(¹) Séance du 2 février 1932.

(²) BAUMANN, *Ber. d. deutsch. chem. Ges.*, **7**, 1874, p. 1771.

(³) D. R. P., 242216, 1911.

(⁴) MERCK, D. R. P., 458437.

accompagnée de formation de sulfate d'ammonium. La réaction correspond au schéma



Cette réaction est générale, mais le rendement en guanidine et en urée est en relation étroite avec la force de la base employée.

1° *Action des bases aromatiques primaires.* — Par chauffage à reflux de la solution aqueuse de sulfate acide de dicyandiamidine avec l'aniline on le transforme en sulfate neutre. Par contre, en chauffant en tube scellé vers 120°C., on transforme les produits initiaux avec un rendement de 70 pour 100 suivant le schéma précédent. Le défaut provient de l'action hydrolysante exercée par l'acidité du milieu sur la dicyandiamidine. La réaction se passe d'une façon identique avec les toluidines, les xylydines, les naphtylamines, etc.

2° Les bases un peu plus faibles, parachloraniline et métanitrilaniline, conduisent aux mêmes résultats, mais avec des rendements plus faibles. Avec la 3.4-dichloraniline on parvient à la N.N'-3.4-dichlorphénylurée de P. F. 256° avec un rendement de 15 à 20 pour 100. Tandis qu'avec la base très faible orthochloraniline la réaction ne se produit pas.

3° *Action des diamines.* — Ces bases fortes très solubles dans l'eau conduisent dans le cas de l'ortho et de la métaphénylènediamine à l'obtention des urées polymérisées $(\text{C}^7\text{H}^6\text{ON}^2)^x$ avec des rendements voisins de 50 pour 100. D'autre part, avec la 4-chlormétaphénylènediamine on obtient par suite de l'affaiblissement des propriétés basiques de la fonction amine voisine de l'halogène, la 4.4'-chlor-bis-métaphénylènediamine urée de P. F. 252-253°.

Par contre dans le cas de l'action des parachlororthoanisidines et paranitroorthoanisidines, seule la première de ces bases conduit à la 4.4'-chlor-bis-orthoanisidine urée de P. F. 248° avec un rendement d'environ 5 pour 100.

Les amines monosubstituées par suite du peu de mobilité de leur atome d'hydrogène ne se prêtent pas à cette transformation. En chauffant dans les conditions précédentes, la monométhylaniline ou la diéthylamine on ne parvient pas aux urées correspondantes.

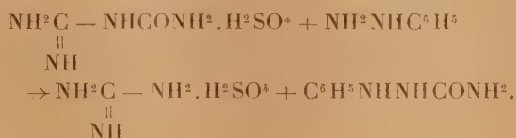
Les bases primaires aliphatiques ou *arylaliphatiques* d'autre part se prêtent avec des rendements variables à cette réaction. Par exemple la benzylamine conduit très rapidement et avec un rendement presque quantitatif à la dibenzylurée. La méthylamine vraisemblablement par suite de la grande solubilité de ses produits de réaction ne conduit à la monométhylurée qu'avec un rendement atteignant à peine 10 pour 100.

Ces résultats montrent que cette transformation est en étroite relation, d'une part, avec la mobilité des atomes d'hydrogène de l'amine et d'autre part avec la présence de la fonction acide libre. En effet si on la neutralise, la réaction ne se produit pas dans le cas des bases aromatiques.

Il en est de même si l'on emploie les chlorhydrates de ces bases, par suite de la trop rapide hydrolyse de la fonction CONH^2 .

Dans tous les cas, cependant le rendement en guanidine est fort influencé par la présence des éléments de l'acide sulfurique et est d'autant meilleur, que la durée de chauffage est plus courte.

L'action de la phénylhydrazine conduit à l'obtention de sulfate de guanidine et de la phénylsemicarbazide par une réaction d'un autre type mettant en jeu la totalité de la fonction amide de la dicyandiamidine et pouvant se représenter par le schéma



CHIMIE ORGANIQUE. — *Isomérisation du phénylglycide (phényl-3-époxy-2.3-propanol-1). Capacité affinitaire du groupement alcool primaire.*

Note de M. P. WEILL et M^{lle} MADELEINE DARNON, présentée par M. A. Béhal.

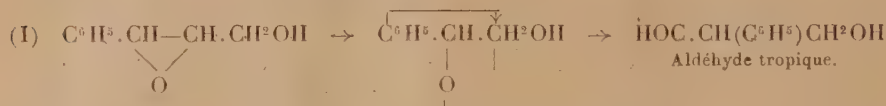
Alors que l'étude des capacités affinitaires relatives des principaux radicaux carbonés se trouve déjà avancée, celle concernant les groupes fonctionnels n'est qu'à peine ébauchée. On n'a examiné jusqu'ici que les groupements CH^2OR et $\text{CO}^2\text{C}^2\text{H}^5$ qui ont été comparés au phényle, l'un dans la fixation de l'acide hypoiodéux sur l'éther cinnamylméthylique où C^6H^5 l'emporte sur CH^2OCH^3 ⁽¹⁾, l'autre dans l'isomérisation de l'éther phénylglycidique, où $\text{CO}^2\text{C}^2\text{H}^5$ l'emporte sur C^6H^5 ⁽²⁾.

On conçoit que l'étude de l'isomérisation du phénylglycide puisse, comme l'isomérisation des éthers phénylglycidiques, renseigner sur les

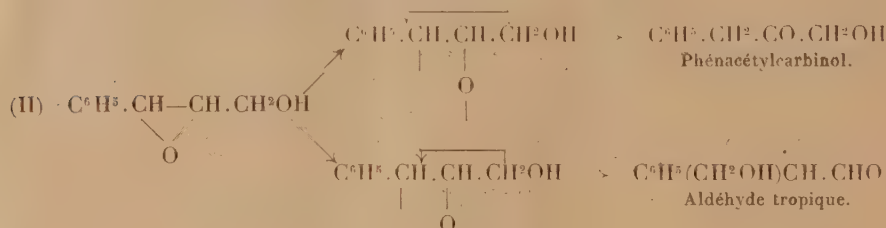
(1) BEAUFOR, *Bull. Soc. chim.*, 13, 1913, p. 349.

(2) TIFFENEAU, JEANNE LEVY, *An. As. Chim. Arg.*, 16, 1928, p. 144; *Bull. Soc. chim.*, 43, 1928, p. 306; 43, 1929, p. 25.

capacités affinitaires relatives du phényle et du groupement CH^2OH . En effet, suivant que dans ce composé la rupture de l'oxygène pontal a lieu dans un sens ou dans l'autre, on peut, comme le montrent les représentations suivantes, conclure à la prédominance de l'un des substituants sur l'autre :



Rupture à droite : capacité affinitaire prédominante du CH^2OH .



Rupture à gauche : capacité affinitaire prédominante du phényle.

L'isomérisation du phénylglycide nous ayant fourni le phénacétylecarbinol en quantité prépondérante ⁽¹⁾, nous sommes en mesure de conclure que la réaction se passe conformément au schéma (II a) et que, par conséquent, la capacité affinitaire du groupement CH^2OH , comme celle du groupement CH^2OCH^3 , est inférieure à celle du radical phényle.

Oxydation de l'alcool cinnamique. — L'alcool cinnamique a été oxydé à 0° par une solution chloroformique d'acide perbenzoïque ⁽²⁾. Après neutralisation par le carbonate de soude, on sépare par distillation à 147° sous 13^{mm}, le phénylglycide pur qui, fortement refroidi, se prend en une masse blanche fusible à 25° (rendement 45 pour 100).

Isomérisation du phénylglycide. — On projette goutte à goutte 16^g de phénylglycide dans un tube Pyrex rempli d'agglomérés de terre d'infusoires portés à 275° sous pression réduite d'azote (15^{mm}). On obtient ainsi une huile dont on sépare par distillation, d'une part 6^g de phénylacétaldéhyde, et d'autre part le produit d'isomérisation.

⁽¹⁾ A côté du cétole, on trouve dans les eaux mères de cristallisation un peu d'une huile qui, oxydée par l'oxyde d'argent, se transforme en un acide fusible vers 152°, qui pourrait être l'acide phénylmalonique.

⁽²⁾ K. Bodendorf (*Arch. d. Pharm.*, 268, 1930, p. 491) a effectué cette oxydation pour en déterminer la vitesse, mais sans isoler le produit formé.

sation de l'oxyde passant à 144-145° sous 13^{mm}. Purifié par cristallisation dans l'alcool et l'éther de pétrole (F. 47-48°), ce produit réduit la liqueur de Fehling et fournit une oxime fusible à 118°.

Identification. — Le produit d'isomérisation, soumis à l'oxydation argentique d'après la technique de Einhorn ⁽¹⁾ fournit l'acide phénylacétique. Or, seul des deux isomères prévus par les schémas donnés plus haut, le phénacétylcarbinol peut fournir cet acide par une transformation déjà signalée dans le cas du benzoylcarbinol, son homologue inférieur ⁽²⁾. L'analogie de comportement se poursuit aussi dans l'action de la chaleur. Nous avons constaté en effet la transformation par la chaleur du phénacétylcarbinol en phénylacétaldéhyde, analogue à celle du benzoylcarbinol en benzaldéhyde, réalisée par Hunaeus et Zincke ⁽³⁾. D'ailleurs, la présence de phénylacétaldéhyde dans l'isomérisation du phénylglycide ne peut s'expliquer, dans les conditions d'expérience, que par une dégradation du cétole, produit d'isomérisation normal, sous l'influence de la chaleur.

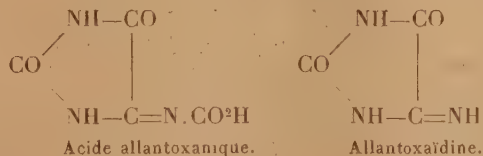
Conclusions. — 1° L'isomérisation du phénylglycide (phényl-3-époxy-2.3-propanol-1) fournit, en proportion prépondérante, le phénacétylcarbinol partiellement transformé par la chaleur en phénylacétaldéhyde.

2° La capacité affinitaire du groupement alcool primaire est inférieure à celle du radical phényle.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur les combinaisons de l'acide allantoxanique et de l'allantoxaïdine avec les bisulfites alcalins.* Note de M. J. BOUGAULT et M^{lle} PINGOET, présentée par M. A. Béhal.

Au cours de recherches sur l'oxydation de l'allantoïne par l'iode, nous avons constaté que les allantoxanates alcalins et l'allantoxaïdine possèdent la propriété de fixer instantanément une molécule de bisulfite alcalin pour donner des combinaisons bien cristallisées, peu solubles dans l'eau.

Nous avons préparé ces combinaisons en ajoutant, à une solution aqueuse saturée et froide d'allantoxanate alcalin ou d'allantoxaïdine, une solution aqueuse



⁽¹⁾ EINHORN, *Ber. d. chem. Ges.*, 26, 1893, p. 452.

⁽²⁾ Hunaeus et Zincke (*Ber. d. chem. Ges.*, 10, 1877, p. 1487), Zincke (*Ann.*, 266, 1883, p. 305) ont constaté que le benzoylcarbinol fournit l'acide benzoïque par oxydation argentique.

concentrée de bisulfite de sodium ou de métabisulfite de potassium. La précipitation est instantanée, sauf dans le cas de la combinaison bisulfitique sodique de l'allantoxanate de sodium qui n'est pas beaucoup moins soluble que l'allantoxanate de sodium lui-même.

On peut se représenter ces combinaisons comme résultant de la fixation du bisulfite alcalin sur la double liaison de l'acide allantoxanique et de l'allantoxaïdine.

Combinaison bisulfitique potassique de l'allantoxanate de potassium $C^4H^2O^4K, SO^3KH, 2OH^2$. — Ce corps est cristallisé, peu soluble dans l'eau froide (1 partie dans 240 parties d'eau à 15° environ), encore moins soluble dans les solutions concentrées de sels de potassium, insoluble dans l'alcool et dans l'éther.

Les acides minéraux, même très dilués, le décomposent avec dégagement de gaz sulfureux.

L'iode oxyde la molécule de bisulfite et régénère l'allantoxanate de potassium si l'on opère en présence de bicarbonate ou d'acétate de potassium.

Nous avons déterminé le poids moléculaire de ce corps par acidimétrie et iodométrie; nous y avons en outre dosé, le potassium le soufre et l'azote. Les chiffres trouvés s'accordent étroitement avec la formule écrite plus haut.

Combinaison bisulfitique sodique de l'allantoxanate de sodium $C^4H^2O^4Na, SO^3NaH, 2OH^2$. — Ce corps est beaucoup plus soluble dans l'eau que le précédent (1 partie dans 49 parties d'eau à 15°). Les mêmes déterminations analytiques ont donné des chiffres s'accordant très bien avec la formule ci-dessus.

Combinaison bisulfitique potassique de l'allantoxaïdine $C^3H^3O^2N^3, SO^3KH, OH^2$. — Cette combinaison est assez soluble dans l'eau (1 partie dans 57 parties d'eau à 21°), insoluble dans l'alcool et l'éther. Les acides minéraux la décomposent en régénérant l'allantoxaïdine.

L'iode oxyde le bisulfite, mais la réaction est beaucoup plus lente qu'avec les combinaisons des allantoxanates. Pour obtenir sûrement l'oxydation totale se prêtant à un dosage iodométrique, il faut traiter par l'acide chlorhydrique en présence d'un excès d'iode.

Outre le dosage iodométrique, nous avons effectué des dosages de potassium, soufre et azote. Les chiffres obtenus s'accordent exactement avec la formule donnée ci-dessus.

Combinaison bisulfitique sodique de l'allantoxaïdine $C^3H^3O^2N^3, SO^3NaH, OH^2$. — Cette combinaison est moins soluble que le dérivé potassique cor-

respondant (1 partie dans 95 parties d'eau à 21°). Les mêmes analyses nous ont conduit à la formule indiquée.

Conclusions. — 1° Le bisulfite de sodium ou de potassium peut être utilisé comme réactif des allantoxanates et de l'allantoxaïdine.

2° La combinaison bisulfitique potassique de l'allantoxanate de potassium et la combinaison bisulfitique sodique de l'allantoxaïdine se recommandent, par leur faible solubilité dans l'eau, comme les plus intéressantes au point de vue analytique.

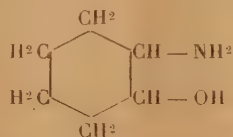
3° Le dosage iodométrique de ces combinaisons permet de caractériser rapidement les uréides qui leur ont donné naissance, en opérant sur une petite quantité de produit.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur le dédoublement de l'o-aminocyclohexanol en ses antipodes optiques.* Note de MM. R.-MARCEL GODCHOT et MAX MOUSSERON, présentée par M. M. Delépine.

1. Jusqu'ici, très peu élevé est le nombre de racémiques à structure simple appartenant à la série cyclohexanique qui ont pu être dédoublés en leurs antipodes optiques; parmi eux citons l'acide trans-hexahydrophthalique ⁽¹⁾, le trans-orthocyclohexanediol ⁽²⁾, les ortho- et métaméthylcyclohexanols ⁽³⁾.

La présente Note a pour but de montrer qu'il est facile de scinder l'o-aminocyclohexanol en ses énantiomorphes droit et gauche.

2. L'o-aminocyclohexanol



qui peut exister sous deux formes *cis* et *trans*, toutes deux dédoublables, n'est connu jusqu'ici que sous l'une d'entre elles ($F_d = 66^\circ$), obtenue pour la première fois par Brunel ⁽⁴⁾ par action de l'ammoniaque concentrée à 120° sur l'époxy-cyclohexane. On ignore d'ailleurs actuellement si ce procédé de

⁽¹⁾ WERNER et CONRAD, *D. chem. Ges.*, **32**, 1899, p. 3048.

⁽²⁾ DÉRX, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas*, **41**, 1922, p. 333.

⁽³⁾ GOUGH, HUNTER et KENYON, *Journ. Chem. Soc.*, 129, 1926, p. 2063.

⁽⁴⁾ *Comptes rendus*, **137**, 1903, p. 199.

préparation fournit le dérivé *cis* ou le dérivé *trans*: cependant, l'action de l'eau sur l'époxy-cyclohexane engendrant le glycol *trans*, on peut supposer, sans pouvoir l'affirmer, que l'action de l'ammoniaque sur le même oxyde doit conduire probablement à l'*o*-aminocyclohexanol *trans*: on le désignera pour l'instant par la lettre α .

3. Pour effectuer le dédoublement de cette base racémique α , on s'est adressé à divers sels préparés à l'aide d'acides actifs; l'acide malique gauche, l'acide quinique gauche, l'acide bromocamphosulfonique droit ne fournissant pas de sels relativement peu solubles et facilement cristallisables, on a adopté l'acide tartrique droit: en effet, si l'on dissout dans l'alcool absolu des quantités équimoléculaires d'acide et d'amino-alcool, on précipite à l'état cristallin le tartrate droit de la base racémique; ce sel est fusible à 152-153° et son pouvoir rotatoire est $\alpha_0 = +17^\circ, 25$. On reprend ensuite à chaud ce sel dans l'alcool à 80°; il se dépose par refroidissement 20 à 25 pour 100 du produit mis en œuvre; examiné après une deuxième cristallisation dans l'alcool à 80°, le pouvoir rotatoire reste invariable ($\alpha_0 = -2^\circ, 73$) et l'analyse prouve que l'on a en mains le tartrate d. de l'*o*-aminocyclohexanol α gauche (F. = 177-178°). En poursuivant la cristallisation alcoolique fractionnée, on obtient un dépôt de tartrate qui, purifié plusieurs fois, fournit le tartrate d. de l'*o*-aminocyclohexanol α droit ($\alpha_0 = +31^\circ, 2$, F. = 170-171°).

En remplaçant initialement l'acide tartrique d. par l'acide tartrique l., et en fractionnant dans l'alcool à 80°, le tartrate l. de l'*o*-aminocyclohexanol α racémique ($\alpha_0 = -17^\circ, 45$, F. = 152-153°), on obtient tout d'abord le tartrate l. de l'*o*-aminocyclohexanol α droit ($\alpha_0 = +2^\circ, 77$, F. = 177-178°), puis le tartrate l. de l'amine l. ($\alpha_0 = -31^\circ, 2$, F. = 170-171°). Étant donné le prix très élevé de l'acide tartrique gauche, il est certain que le premier procédé basé sur le fractionnement du tartrate droit est le seul pratique; mais on a tenu néanmoins à l'employer sous une faible échelle pour atteindre et comparer les quatre tartrates d. et l. des bases d. et l.: $\overline{\text{AB}}$, $\overline{\text{AB}}$, $\overline{\text{AB}}$, $\overline{\text{AB}}$ (1).

4. A partir des tartrates d. des *o*-aminocyclohexanols α , droit et gauche, il a été possible d'obtenir à l'état pur les bases d. et l. de la façon suivante: la base active, isolée de son tartrate par l'action de la potasse, est traitée en milieu étheré par l'acide chlorhydrique gazeux et sec; les deux chlorhydrates cristallisés ($\alpha_0 = \pm 31^\circ, 60$, F. = 147-148°)

(1) A désigne l'acide tartrique, B l'*o*-amino-cyclohexanol.

sont ensuite décomposés en solution aqueuse concentrée par la potasse et les bases actives extraites par le chloroforme; on constate du reste qu'aucune racémisation ne se produit dans ce traitement. La solution chloroformique évaporée abandonne les deux *o*-amino-cyclohexanols α d. et l. ($\alpha_D = \pm 40^\circ, 2$, F. = $83-84^\circ$); par mélange à parties égales des deux bases actives, on reconstitue le racémique de Brunel (F. = 66°).

Il est intéressant de comparer le pouvoir rotatoire spécifique de ces amines actives avec celui des *trans* *o*-cyclohexane-diols de Derx ($\alpha_D = \pm 41^\circ, 16$). Si l'on admet provisoirement que l'*o*-aminocyclohexanol α dédoublé par nous est le dérivé *trans*, on peut en déduire que la substitution d'un radical OH par un radical NH² en *ortho*, n'amène qu'une faible perturbation dans la grandeur du pouvoir rotatoire.

5. Peut-on préparer facilement l'*o*-aminocyclohexanol β , stéréoisomère du précédent? Senderens et Aboulenc (1) ont indiqué par l'hydrogénation au nickel, de l'*o*-aminophénol en solution alcoolique à 180° sous 60^{kg} , donnait les deux *o*-aminocyclohexanols *cis* et *trans*, leur séparation n'ayant du reste pas été réalisée jusqu'ici à notre connaissance. Il nous a paru intéressant de chercher à atteindre ce dérivé β en vue de son dédoublement, par hydrogénation en présence de platine catalytique et en milieu acétochlorhydrique, soit de l'*o*-aminophénol, soit de l'*o*-acétylaminophénol; ce mode de réduction, comme on le sait, engendre le plus souvent la formation du dérivé *cis* alors qu'il est obtenu en faible proportion par les autres procédés d'hydrogénation. Cette catalyse tentée par nous fournit, non pas l'*o*-aminocyclohexanol attendu, mais soit la cyclohexylamine, soit l'acétylcyclohexylamine, une molécule d'eau étant éliminée.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la préparation des cyanhydrines de formule* $C^6H^5.(CH^2)^n.CHOH.CN$, $C^6H^5.(CH^2)^n.CH(CH^3).CHOH.CN$ *et des acides-alcools α correspondants*. Note de M^{lle} D. BIQUARD, présentée par M. M. Delépine.

Poursuivant des recherches sur l'absorption et le pouvoir rotatoire de molécules organiques, nous avons été amenés à préparer les acides-alcools α de formule générale



(1) *Comptes rendus*, 177, 1923, p. 158.

en vue de les dédoubler, de faire l'étude polarimétrique des inverses optiques et d'étudier leurs spectres d'absorption.

Des méthodes générales de synthèse citées jusqu'alors, il était nécessaire d'écarter celles qui auraient pu nous donner un produit final souillé de traces de substances relativement très absorbantes difficiles à éliminer. C'était le cas des préparations utilisant des produits non saturés comme point de départ. La méthode de Maxwell Simpson et Armand Gautier ⁽¹⁾ qui consiste à faire agir l'acide cyanhydrique anhydre sur l'aldéhyde, n'avait pas les mêmes inconvénients, mais elle est capricieuse et présente de plus l'inconvénient d'employer CNH anhydre.

Nous avons employé une méthode ⁽²⁾ qui donne très simplement et avec de bons rendements des acides-alcools α d'une grande pureté.

Cette méthode consiste tout d'abord à condenser le cyanure de potassium et la combinaison bisulfitique de l'aldéhyde en quantité équimoléculaire :



Le dérivé bisulfitique est préalablement débarrassé de toute trace d'aldéhyde (substance très absorbante) par lavages avec de l'alcool et du benzène; on le maintient ensuite plusieurs heures dans le vide pour éliminer l'anhydride sulfureux.

On condense ensuite à la température ordinaire le dérivé bisulfitique, ainsi purifié, avec CNK en solutions aqueuses aussi concentrées que possible. La cyanhydrine se forme avec d'excellents rendements; elle est ensuite saponifiée à chaud par ClH concentré.

Cyanhydrinès. — L'obtention de ces composés à l'état optiquement pur n'a été possible que pour ceux qui cristallisent facilement (comme $C^6H^5.CH^2.CHOH.CN$ qui fond à 57-58°), ou pour ceux qui distillent sans décomposition sous pression très réduite (comme



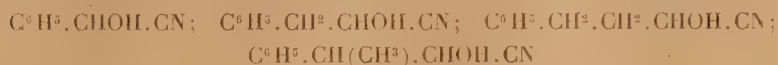
qui bout à 133° sous 3^{mm}). Dans tous les autres cas, lorsque l'on distille les cyanhydrines, même dans un bon vide (3^{mm} environ) nous avons observé une dissociation en aldéhyde et CNH.

⁽¹⁾ M. SIMPSON et A. GAUTIER, *Comptes rendus*, 65, 1867, p. 414; *Bull. Soc. chim.*, Paris, 2^e série, 8, 1867, p. 277.

⁽²⁾ O. MULLER, *Ber. d. deutsch. ch. Ges.*, 4, 1871, p. 980.

Il est à remarquer que la seule cyanhydrine stable à la distillation soit celle qui possède un groupe CH^3 en β vis-à-vis de la fonction nitrile ⁽¹⁾.

Nous avons préparé les cyanhydrines suivantes :



(seules les deux premières avaient été signalées à notre connaissance).

Acides-alcools α . — Par saponification des cyanhydrines citées précédemment, nous avons obtenu l'acide phénylglycolique



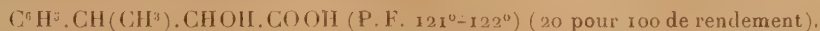
l'acide phényllactique



l'acide benzyllactique



l'acide α -hydroxy- β -phénylbutyrique



Ces rendements s'entendent en produits optiquement purs et sont calculés à partir du dérivé bisulfite de l'aldéhyde.

Parmi ces produits, le dernier $\text{C}^6\text{H}_5.\text{CH}(\text{CH}^3).\text{CHOH}.\text{COOH}$ n'a pas, à notre connaissance, été cité jusqu'alors. C'est un solide blanc que l'on purifie facilement par cristallisation dans le benzène ou dans un mélange d'éther et d'éther de pétrole.

En résumé, la préparation des cyanhydrines et des acides-alcools α par la méthode indiquée conduit à l'obtention de ces derniers à l'état optiquement pur et en général avec de bons rendements.

⁽¹⁾ Remarquons à ce propos que Purvis (*Journ. Ch. Soc.*, 105, 1914, p. 2482, 2497), ayant mesuré l'absorption de $\text{C}^6\text{H}_5.\text{CHOH}.\text{CN}$, signale que ce composé possède des bandes analogues à celles de l'aldéhyde. Or nos cyanhydrines, purifiées comme il a été dit, sont complètement dépourvues de la bande attribuable au groupe aldéhyde; ce qui conduit à penser que la cyanhydrine étudiée par ce savant était impure.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur les thioniums aryliques purement hydrocarbonés*. Note de MM. CH. COURTOT et P. CHIFFERT, présentée par M. M. Delépine.

Les sulfinones aromatiques peuvent être préparées soit par oxydation ménagée des sulfures, soit par la méthode de Friedel et Crafts : action du chlorure de thionyle ou du gaz sulfureux sur les hydrocarbures en présence de Cl^3Al , soit par la méthode de Grignard et Zorn, action du chlorure de thionyle sur les organomagnésiens aromatiques ou enfin par la variante de L. Bert : action du sulfate de butyle normal sur les magnésiens.

Ces différents procédés n'ont pas jusqu'ici été beaucoup exploités et nombreuses sont les lacunes dans le groupe des sulfinones aromatiques.

En ce qui concerne l'action du chlorure de thionyle sur les hydrocarbures aromatiques, en présence de Cl^3Al , cela tient sans doute à ce que si la diphenylsulfinone se forme avec un rendement sensiblement quantitatif, dès que l'on passe aux hydrocarbures supérieurs, les rendements tombent et quelquefois la sulfinone peut à peine être isolée. Il se produit des réactions secondaires ou parasitaires, non suffisamment étudiées dans la plupart des cas.

Dans le présent travail, nous avons cherché à élucider les causes du mauvais rendement dans la préparation des sulfinones toluéniques et xyléniques, par la méthode de Friedel et Crafts et notre investigation nous a conduits aux chlorures de triarylthionium correspondants et ce sont, à notre connaissance, les premiers termes des dérivés du soufre quadrivalent ayant trois radicaux *purement hydrocarbonés* soudés au soufre par les carbones intranucléaires.

En dehors des dérivés du thionium avec radicaux aliphatiques et aryl-aliphatiques, depuis longtemps décrits, on ne connaissait jusqu'ici de représentant de la famille halogénotriphénylthionium que par les travaux de Michaelis et Godchaux⁽¹⁾ puis par ceux, plus importants, de Smiles et Le Rossignol⁽²⁾. Rappelons que ces savants préparent les thioniums aromatiques par les méthodes suivantes : action du chlorure de thionyle ou de SO_2 sur les éthers de phénols; condensation des éthers de phénols avec les acides sulfiniques ou les sulfinones, même purement hydrocarbonées.

⁽¹⁾ *Berichte d. deuts. ch. Gesells.* 24, 1891, p. 757.

⁽²⁾ *Chem. Soc.*, 89, 1906, p. 696, et *Chem. Soc.*, 93, 1908, p. 745.

Pour les auteurs anglais, la formation des thioniums aromatiques implique la présence d'au moins un groupe hydroxylé, alcoxylé ou aminogène, bien entendu, dans leurs conditions d'expérience.

En réalité, nous avons préparé, avec d'assez bons rendements, le chlorure de tritolylthionium, le chlorure de tri-(3.4-diméthylphényl)-thionium, le chlorure de tri-(2.4-diméthylphényl)-thionium et entrevu le prototype de la série de chlorure de triphénylthionium, ce qui établit que la réaction peut se produire avec des molécules purement hydrocarbonées, contrairement à la thèse anglaise; en second lieu la réaction formulée par Smiles⁽¹⁾ ne saurait être exacte puisqu'à partir d'une molécule de Cl^2SO , nous obtenons un rendement global supérieur à 50 pour 100 en dérivé thionium et en sulfinone corrélativement formée. La réaction ne met en jeu, dans notre cas, qu'une molécule de chlorure de thionyle et la fixation de l'hydrocarbure sur la diarylsulfinone préalablement formée, paraît être un processus additif avec salification immédiate du triarylthiol formé.

La *p.p'*-ditolylsulfinone a pu être obtenue avec un rendement régulier de 50 pour 100 alors que Parker⁽²⁾ n'obtenait que 30 pour 100 et encore irrégulièrement.

Le chlorure de tri-*p.p'.p''*-tolylthionium cristallise en jolis prismes incolores, de l'acétone. Il fond à 140°. Rendement 40 pour 100.

La tétraméthyl-3.4.3'.4'-diphénylsulfinone fond à 99°. On la recristallise de l'éther de pétrole d'où elle précipite, par refroidissement en fines aiguilles blanches.

Le chlorure de tri-[diméthyl-3.4-phényl]-thionium cristallise de l'acétone en petits prismes transparents et incolores ($F. = 132^\circ$).

La tétraméthyl-2.4.2'.4'-diphénylsulfinone est purifiée par l'alcool aqueux et recristallise de l'éther de pétrole en petits cristaux blancs ($F. = 88^\circ$).

Le chlorure de tri-[diméthyl-2.4-phényl]-thionium est cristallisé également de l'acétone d'où il se dépose, par évaporation très lente, en magnifiques prismes incolores ($F. = 86^\circ$). Il fixe de l'acide chlorhydrique, comme le dérivé ortho du reste, mais ClH est assez labilement fixé: il s'élimine, en particulier, progressivement, par séjour du sel de thionium dans un dessiccateur à potasse sous vide.

La tétraméthyl-2.5.2'.5'-diphénylsulfinone se présente en lamelles cristallines conservant, malgré plusieurs cristallisations dans l'éther de pétrole, une pointe de jaune. Elle fond à 77°,5. Le thionium correspondant n'a pas encore été isolé. Le rendement en sulfinone est par contre ici plus élevé, il atteint facilement 60 pour 100.

Les chlorures de thioniums aryliques ne se différencient pas sensiblement des thioniums aliphatiques et arylaliphatiques. Ils sont très solubles dans l'eau. Ils donnent des produits d'addition avec l'eau, l'acide chlorhydrique,

(1) *Loc. cit.*

(2) *Berichte d. deuts. ch. Gesells.*, 23, 1890, p. 1845.

le chlorure ferrique. Le chlore peut être dosé à froid, en solution aqueuse, par une solution titrée de NO^3Ag . On obtient ainsi le nitrate de thionium. La base peut être mise en liberté, à partir du chlorure, par AgOH . Elle bleuit le tournesol et rougit la phtaléine du phénol.

Enfin, les chlorures de triarylthionium se scindent, sous l'action de la chaleur, en carbures aromatiques chlorés et en sulfures diarylés



Nous avons entrevu, par action du benzène sur la diphenylsulfonone, en présence de Cl^3Al ou de P^2O^5 , le prototype de la série, le chlorure de triphénylthionium, mais il n'a pas encore été obtenu à l'état cristallin. Seule, sa combinaison avec Cl^3Fe , a été jusqu'ici examinée.

Nous nous proposons d'étendre cette étude à d'autres carbures aromatiques, en vue d'obtenir les thioniums correspondants.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Les aryléthers de la pseudourée*. Note de MM. M. BATTEGAY et H. SILBERMANN, présentée par M. M. Delépine.

L'obtention des aryléthers de la pseudourée a déjà été tentée par différents auteurs. Il convient de signaler Praetorius et Seidler ⁽¹⁾ qui ont soumis le phénol en présence d'alcool absolu à l'action de la cyanamide, mais où cette dernière ne se transforme qu'en dicyandiamide, puis F. Arndt ⁽²⁾, lequel, consécutivement à une étude sur les aryléthers de la thiopseudourée, déclare n'avoir réussi en aucune manière de faire réagir phénol et cyanamide, ni dans les conditions qui lui ont permis de transformer les thiophénols en aryléthers de la thiopseudourée, ni dans celles qui ont été imaginées par Stieglitz et McKee ⁽³⁾ pour assurer la réaction entre alcool et cyanamide, en faisant intervenir de l'acide chlorhydrique dans différents solvants. Short et Smith ⁽⁴⁾ ne réussirent pas davantage en soumettant du phénate de sodium à l'action du mélange équimoléculaire de cyanamide et de son dichlorhydrate, qui représente le soi-disant mono-

⁽¹⁾ *J. f. prakt. Chem.*, 2^e série, 21, 1880, p. 137.

⁽²⁾ *Lieb. Ann.*, 384, 1911, p. 349.

⁽³⁾ *D. chem. Ges.*, 33, 1900, p. 1517; 38, 1905, p. 2243.

⁽⁴⁾ *J. chem. Soc.*, 121, 1922, p. 1804.

chlorhydrate, d'ailleurs également préconisé par Stieglitz et McKee (*loc. cit.*).

En ce qui concerne ce monochlorhydrate, nous rappelons ⁽¹⁾ qu'il s'agit d'un réactif instable s'altérant déjà, et bien plus rapidement encore que la cyanamide libre, à la température ordinaire. Il se forme, au début, des produits solubles dans l'eau, qui, à l'encontre de la cyanamide inaltérée, précipitent avec de l'acide picrique, en donnant des picrates jaunes peu solubles. L'altération plus avancée, qui est considérablement favorisée par une élévation de température à 60-70°, mène à des produits insolubles dans l'eau.

L'emploi de la cyanamide ou de son « monochlorhydrate » ne peut, par conséquent, convenir que dans les cas où l'éther de la pseudourée se forme à relativement basse température.

Le dichlorhydrate de la cyanamide ⁽²⁾ étant, au contraire, parfaitement stable à des températures supérieures, puisque ce n'est que vers 130° et qu'à la suite d'un chauffage prolongé à cette température qu'une décomposition s'amorce, son application nous a paru indiquée pour transformer en pseudourées ceux des composés hydroxylés qui ne réagissent avec la cyanamide qu'à des températures plus élevées en dépassant pratiquement le point d'altération de cette dernière. L'application de ce raisonnement à toute une série de phénols, avec la précaution d'opérer en milieu anhydre, et le cas échéant, avec le concours de gaz chlorhydrique desséché, nous a permis de préparer les pseudourées correspondantes, qui s'obtiennent sous la forme de chlorhydrates. Ceux-ci constituent en général des produits blancs, bien cristallisés, facilement solubles dans l'eau, moins solubles dans l'alcool et insolubles dans l'éther. Ils se transforment, entre autres, facilement avec l'acide picrique, en picrates jaunes peu solubles, également très bien cristallisés.

Contrairement aux alcoyléthers, qui peuvent être isolés sous forme de pseudourées libres, les aryléthers, très stables à l'état de sels, ne s'y prêtent pas et manifestent une vulnérabilité frappante vis-à-vis des alcalis. Leurs chlorhydrates, en solution dans l'eau, traités, par exemple, à froid, avec de l'ammoniaque aqueuse, sont presque instantanément scindés en phénol et cyanamide qui peut être dosée quantitativement avec du nitrate d'argent.

Notre étude a porté jusqu'à présent sur les dérivés du phénol, des ortho-

(1) M. BATTAGAY et H. SILBERMANN, *Comptes rendus*, 194, 1932, p. 380.

(2) DRECHSEL, *J. f. prakt. Chem.*, 2^e série, 11, 1875, p. 209.

et métacrésols des α et β -naphitol et de la résorcine qui ont été identifiés par l'analyse de leurs chlorhydrates et de leurs picrates. Le mode opératoire pour leur préparation peut être illustré par l'exemple du chlorhydrate de la métatoluylo-pseudourée $m. CH^3.C^6H^4.O.C(NH^2)=NH.HCl$.

Le mélange intime de 14^g de dichlorhydrate de cyanamide cristallisé et de 75^{cm³} de métacrésol pur, dans lequel on introduit pendant toute l'opération un faible courant de gaz chlorhydrique sec, est chauffé, en agitant bien, à l'abri de toute humidité, en élevant progressivement la température, au bout d'une heure, à 140°. Cette température est maintenue pendant à peu près 4 heures, avant de la porter, pendant une dernière heure, à 150-155°. La réaction conduit après refroidissement, à un liquide brun et visqueux contenant une petite quantité d'un résidu blanc insoluble qui, éliminé par filtration, représente 0^g.55 et constitue de la cyanamide polymérisée.

Le filtrat est extrait à l'eau froide légèrement acidulée avec de l'acide chlorhydrique, qui permet de retirer, par décantation, la solution d'une partie du chlorhydrate de la pseudourée formée. Afin d'en retirer la totalité, il convient d'éliminer l'excès de métacrésol, par un entraînement à la vapeur d'eau pratiqué en milieu acide, et de réunir le résidu aqueux limpide et l'extrait, puis de concentrer ce liquide par évaporation au bain-marie, jusqu'à l'apparition des premiers cristaux. Par refroidissement, et au bout de quelques heures, il se sépare un abondant précipité blanc cristallin qui, essoré et desséché, représente 78 à 80 pour 100 du rendement théorique en chlorhydrate de la pseudourée. Il est purifié par recristallisation dans l'eau ou dans l'alcool et fond alors à 215-216°, après avoir subi, au préalable, un tassement à 195°, et un amollissement à 205°. Le produit en fusion, porté à 220°, se décompose en moussant et en redevenant solide entre 230 et 235°. — Substance, 4^{mg}, 489; 0^{cm³}, 593 N³; $t = 17^\circ$; $p = 742^{mm}$, soit 15,18 pour 100 N. Substance, 12^{mg}, 265; 9^{mg}, 750 ClAg; soit 19,33 pour 100 Cl. Calculé pour $C^8H^{10}ON^2Cl$, 15,06 pour 100 N et 19,01 pour 100 Cl.

Le chlorhydrate est facilement transformé en picrate peu soluble, qui est précipité de la solution aqueuse par addition d'une solution saturée d'acide picrique. Recristallisé dans l'alcool, ce picrate forme de superbes aiguilles jaunes fus, à 243-244° en se décomposant. — Substance, 5^{mg}, 693; 0^{cm³}, 935 N²; $t = 18^\circ$; $p = 731^{mm}$, soit 18,66 pour 100 N. Calculé pour $C^{14}H^{13}O^3N^3$, 18,47 pour 100 N.

GÉOLOGIE. — *La constitution des minerais oolithiques et ses rapports avec le facies des couches.* Note de M. J. P. AREND, transmise par M. Henry Le Chatelier.

La constitution des minerais oolithiques déterminant les conditions de réduction et d'effritement est définie par la quantité d'oolithes formés et par la nature du ciment qui les enveloppe. Le rapport même de ces deux éléments découle du mode de formation des oolithes (1).

(1) *Comptes rendus*, 194, 1932, p. 736.

1° *La constitution des minerais oolithiques.* — Le tableau suivant donne les rapports normaux des oolithes et du ciment qui les enveloppe dans les différentes couches :

		Rapport oolithe/gangue en pour 100.	Eau comb.	FeO.	Fe ² O ³ .	Al ² O ³ .	CaO.	SiO ² .	Co ² .	P ² O ⁵ .
C. rouge	oolithe....	82,00	10,18	1,04	63,81	5,06	3,96	7,00	3,54	1,63
	gangue....	18,00	6,17	1,92	37,98	3,51	19,70	7,86	17,03	0,98
B. brune	oolithe....	43,00	11,80	1,52	67,40	5,30	2,21	8,46	2,95	1,89
	gangue....	57,00	6,49	2,16	27,26	3,04	24,11	16,90	16,63	1,47
C. grise	oolithe....	46,00	10,90	0,81	68,79	5,23	1,99	5,44	4,62	2,23
	gangue....	54,00	2,17	0,73	12,59	0,96	41,50	5,89	26,96	0,45
C. verte	oolithe....	34,00	7,49	1,63	39,49	4,48	3,67	15,48	7,98	1,71
	gangue....	66,00	7,65	18,22	28,23	4,71	5,78	20,48	9,84	1,56
Bohnerz	pisoolithe.	14,70	6,48	0,95	38,70	2,11	13,85	14,16	3,29	3,05
	oolithe....	6,53	9,92	1,59	60,49	4,18	5,40	8,96	3,76	1,91
	gangue....	78,57	3,08	1,59	19,17	1,14	30,81	16,76	22,14	1,68

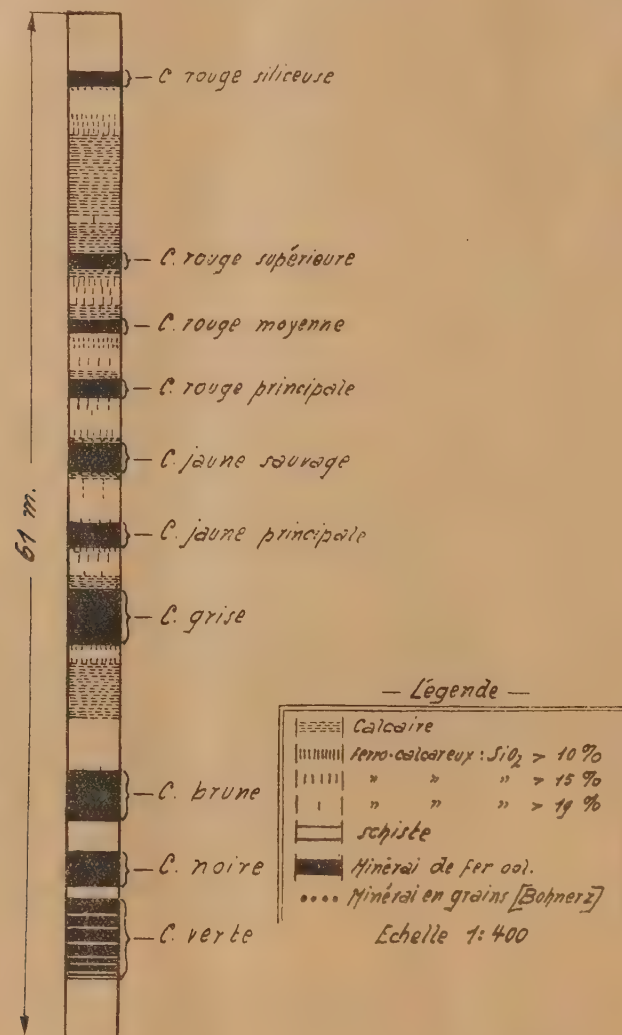
Abstraction faite du seul cas de minerai vert, qu'il a été impossible de réduire nettement en oolithe et gangue, nous reconnaissons l'invariabilité des oolithes dans les différentes couches. Partout l'oolithe (micelle) forme avec la gangue (solution intermicellaire) un état d'équilibre qui est nettement déterminé par le degré d'oxydation et la concentration.

Dans la couche rouge supérieure, où l'oxygène est le plus abondant, s'opère une coagulation accélérée de l'hydrate ferrique qui aboutit à un soudage prématuré des micelles oolithiques. Dès que celles-ci se touchent, les dépressions osmotiques se déplacent, les réactions colloïdales s'arrêtent pour ne plus s'amorcer et laissent une quantité exceptionnelle de fer dans le ciment. Dans les conditions de la couche grise l'oxygène plus régulièrement dosé assure la plus grande continuité de la réaction colloïdale. Dans la couche verte, au contraire, l'accès de l'oxygène est trop réduit, la réaction colloïdale trop lente. L'oolithe avorte ; les pellicules trop minces, trop adhérentes à la solution intermicellaire, ne se soudent que d'une façon incomplète. C'est la raison de la séparation difficile qui atténue la netteté des chiffres du tableau.

L'oolithe, de composition assez constante et d'une structure cristallo-colloïdale particulière, influence ordinairement les indices, discordants d'ailleurs, que certains auteurs relèvent en vue de caractériser tel ou tel constituant minéralogique supposé.

Le bohnerz est défini comme un vrai minerai oolithique dans lequel les pisoolithes se sont formés sur des nodules phosphatés macroscopiques. Sous

l'effet du coagulant plus intense et de l'oxygène plus abondant, la vitesse accélérée de coagulation a entraîné plus de solution intermicellaire que le



vrai oolithe, se formant à côté à un rythme plus ralenti. C'est entre autres une confirmation nette de la théorie émise sur la genèse des oolithes et la constitution des minerais.

2° *Le faciès des couches.* — L'équation de la double décomposition précise non seulement le mode de formation des oolithes, mais elle détermine encore l'amplitude des phénomènes chimiques et physiques qui ont concouru au métamorphisme des couches déjà encaissées



De l'interdépendance de ces résultats se dégagent trois facteurs agissants :

a. L'oolithe transpose environ 80 pour 100 de la matière en couches, en la condensant approximativement de 3 à 3,6 de poids spécifique.

b. L'acide carbonique régularise et entretient l'état hydrocarbonaté de l'hydrosol, en délivrant le minéral du CaCO^3 libéré. Dans certaines couches la production de CO^2 atteint jusqu'à 30 pour 100 du poids des minerais.

c. La diminution de volume est une conséquence des réactions *a* et *b*. Elle conduit aux cassures des couches et aux affaissements des toits.

Le profil ci-contre, établi dans les environs d'Aumetz, précise les effets, parfois entre-croisés, dans les différentes couches :

Dans les couches inférieures verte et noire l'oolithification est faible et la diminution du volume est en conséquence. Tout reste en place. Le CaCO^3 libéré est retenu dans les couches, où il forme les passages calcaireux spécifiques. Le CO^2 restant accumulé sous le toit opère l'enrichissement en fer dans les parties supérieures de la couche en intensifiant l'enlèvement du CaCO^3 .

GÉOLOGIE. — *Sur la tectonique antéstéphanienne des Cévennes à hauteur de Largentière.* Note de MM. **ANDRÉ DEMAY** et **HENRI LONGCHAMON**, présentée par M. L. de Launay.

Les recherches que nous avons poursuivies en commun sur la feuille de Largentière en 1930 et 1931, en complétant les observations antérieures de l'un de nous⁽¹⁾, ont mis en évidence certains traits importants de la structure antéstéphanienne en rapport avec les résultats acquis dans les Cévennes septentrionales et méridionales.

A la bordure Nord de la grande masse de schistes séréciteux et mica-schistes des Cévennes méridionales, il semble que l'on puisse distinguer,

(¹) H. LONGCHAMON, *Bull. Serv. Carte*, 31, 1926-1927, p. 137; 1927-1928, p. 93.

entre Largentière et Valgorge, au-dessus du substratum de gneiss et granite du Tanargue, au moins trois écaillés d'origine tangentielle : *l'écaillé des micaschistes supérieurs* qui supportent sans discontinuité apparente les schistes sériciteux des feuilles de Largentière et d'Alès, *l'écaillé de granite alcalin de Font-de-la-Roché*, enfin *l'écaillé de Rocles* qui comprend le complexe de micaschistes, gneiss et granite relativement magnésien du Perrier et à la base, en contact lithologique normal avec ce complexe, le granite alcalin de Rocles. L'existence des surfaces de poussée est démontrée par l'écrasement, souvent très intense, des micaschistes et du granite à la base des trois écaillés. Pourtant, les micaschistes supérieurs semblent près du contact influencés par le granite. D'autre part, malgré l'intensité des effets dynamiques, on ne doit pas considérer non plus l'écaillé de Rocles comme indépendante lithologiquement de son substratum. Le contact du granite de Rocles et de ce substratum est certainement en partie d'ordre intrusif. Il ne s'agit donc pas ici de charriages importants. Vers l'Ouest, les deux écaillés inférieures semblent se terminer en biseau. Mais il y a eu là aussi décollement et glissement de l'ensemble des micaschistes. En effet, près de Loubaresse, de beaux écrasements apparaissent au contact des micaschistes, un peu gneissiques à la base, et des gneiss du Tanargue ⁽¹⁾. Il en est de même près de Saint-Laurent-les-Bains ⁽¹⁾ où les micaschistes s'écrasent sur une première série de gneiss œillés, qui, écrasés eux-mêmes à leur base, reposent sur des gneiss à mica noir mylonitiques, puis sur d'autres gneiss œillés.

Il existe dans les écaillés de Largentière ou à leur base des masses ou filons de granulite qui semblent postérieurs aux mouvements essentiels comme dans les Cévennes septentrionales. En effet nous avons observé en plusieurs points la granulite intacte, à grain moyen ou à grain fin, parfois grenatifère, au milieu des gneiss laminés ou du granite mylonitique. Souvent elle apparaît près des limites tectoniques. Parfois la granulite se différencie mal du granite alcalin et semble ne pas être autre chose qu'un faciès de recristallisation sur place du granite laminé. Pourtant en certains points, par exemple au Sud de Joannas, elle présente le caractère d'une venue distincte avec un faciès riche en muscovite, analogue à celui des belles granulites post-tectoniques des Cévennes septentrionales.

La structure tangentielle des micaschistes et des écaillés de Largentière est compliquée par des replis. Le synclinal des micaschistes supérieurs que

(¹) H. LONGCHAMON, *Bull. Serv. Carte*, 31, 1926-1927, p. 137.

nous avons pu définir au Nord de Largentière est sans doute un repli postérieur au glissement des écaïlles. De même une fine digitation du granite de Rocles près des Fontanilles au milieu de son substratum gneissique constitue non pas une apophyse intrusive, mais une languette synclinale. La disposition des gneiss qui plongent de tous côtés sous le granite prouve sa position recouvrante et l'ennoyage du synclinal vers l'Est. Au Sud des Fontanilles et au Nord de Leyval nous avons observé également à échelle bien plus petite des structures compliquées avec de fortes plongées axiales. D'autre part nous attribuons avec quelque doute deux lames de granite en partie mylonitique, qui affleurent au Nord-Ouest de la Croix-de-Rocles, à deux replis synclinaux aigus de l'écaïlle de Rocles. Mais ce pourrait être aussi des échardes tectoniques dans le substratum de cette écaïlle.

Au-dessous de l'ensemble des micaschistes et des écaïlles de Largentière, les gneiss du Tanargue, souvent presque verticaux et déversés vers le Sud, portent la trace d'un plissement intense et d'*intrusions aplitiques ou granitiques syntectoniques* (lits feldspathiques ou aplitiques plissés et injectés ensuite par l'aplite ou le granite) et semblent appartenir à une zone de racines plus ou moins injectées par le granite. Mais plus à l'Ouest, les gneiss eux-mêmes présentent parfois une allure plate (près de Luc) ou un pendage moyen avec répétition de gneiss œillés (entre Luc et Langogne) qui correspondent peut-être à la conservation des parties hautes, déversées ou couchées, de l'ensemble plissé. Entre Largentière et Loubaresse, le décapage serait poussé jusqu'aux racines. Le lieu d'origine des écaïlles de Largentière est peut-être dans cette zone, à une distance assez faible de leur position actuelle.

En résumé l'ensemble des micaschistes parfois un peu gneissiques et des schistes sériciteux des Cévennes méridionales, qui présente une allure isoclinale ou tangentielle ⁽¹⁾, accuse bien, en accord avec ce que pouvait laisser supposer une telle structure, des décollements et glissements à sa bordure septentrionale. Si les mouvements relatifs semblent ici assez faibles, leur démonstration concrète rend vraisemblable pour la partie haute de cet ensemble l'existence de mouvements tangentiels plus importants en faveur desquels l'un de nous a invoqué dans une Note antérieure ⁽¹⁾ la position recouvrante d'une puissante série de gneiss largement cristallisés sur les schistes sériciteux à l'Ouest du bassin houiller de la Grand-Combe, position qui se vérifie aussi pour leur prolongement sur la feuille de Largentière

(1) A. DEMAY, *Comptes rendus*, 193, 1931, p. 944.

au Nord-Ouest de Joyeuse. D'autre part, il apparaît que les micaschistes et le granite alcalin de la région de Largentière n'ont pas une origine lointaine. De même que l'un de nous l'a indiqué ⁽¹⁾ pour le granite porphyroïde de Tournon et les micaschistes du « synclinal de Sarra » il faut, semble-t-il, renoncer à l'hypothèse ⁽²⁾ envisagée par Pierre Termier, d'un prolongement des nappes de Saint-Étienne jusque dans la région de Largentière, du Vigan et de la Montagne-Noire.

GÉOLOGIE. — *De l'extension du Dévonien marin en Afrique occidentale.*

Note de M. **RAYMOND FURON**, présentée par M. L. Cayeux.

On sait que le Précambrien, plissé et arasé, est, en Afrique occidentale, recouvert en discordance par une puissante série nommée : série des grès horizontaux, comprenant des sédiments marins et continentaux. La zone inférieure de cette série est datée par les graptolithes de Guinée : elle est gothlandienne et peut comprendre des termes antérieurs ⁽³⁾.

Le Dévonien marin en Mauritanie. — Le Dévonien marin fut découvert en Mauritanie dès 1900, par M. A. Dereims, à 6^{km} à l'Ouest d'Atar, au pied d'une falaise de grès ⁽⁴⁾. Plus au Sud, au pied de cette même falaise (qui limite à l'Ouest l'Adrar mauritanien), R. Chudeau a signalé, en 1911, un gisement fossilifère ; ses matériaux et ceux de la colonne Gouraud lui permirent de considérer ce gisement comme Carbonifère ⁽⁵⁾. Les récentes découvertes de M. J. Malavoy dans la même région nous apportent de très utiles précisions. Parmi d'autres fossiles, la présence de *Spirifer Verneuli* March. indique le Dévonien supérieur. Le gisement est situé dans des grès calcaires et des schistes, reposant sur des grès et recouverts par d'autres grès. M. Malavoy tire cette conclusion nécessaire en ce qui concerne les

⁽¹⁾ A. DEMAY, *Comptes rendus*, 194, 1932, p. 628.

⁽²⁾ P. TERMIER, *C. R. Soc. Géol. France*, 1908, p. 162.

⁽³⁾ J.-H. SINCLAIR, *Sur l'âge des grès de la Guinée française* (*Comptes rendus*, 167, 1918, p. 417-418) ; G. LECOINTRE et P. LEROINE, *Sur les graptolithes gothlandiens de la Guinée française* (*C. R. Congrès A. F. A. S.*, Liège, 1924, p. 387).

⁽⁴⁾ A. DEREIMS, *Un voyage en Mauritanie* (*C. R. S. Soc. Géol. France*, n° 4, 1909, p. 711).

⁽⁵⁾ R. CHUDEAU, *Note sur la Géologie de la Mauritanie* (*Bull. Soc. Géol. France*, 4^e série, 2, 1911, p. 413).

couches inférieures aux lits fossilifères : « Les grès, schistes et calcaires de l'Adrar sont, en partie, antérieurs au Dévonien supérieur ⁽¹⁾. »

Comparaison avec le Soudan français. — Le Dévonien de Mauritanie étant représenté par un important niveau de schistes et de calcaires intercalés dans les grès, nous allons examiner comment se comporte cette série à l'Est et au Sud, c'est-à-dire au Soudan.

La comparaison est rendue possible sur de grandes distances, parce qu'il s'agit de régions tabulaires : les grands plateaux mauritaniens se continuent vers l'Est jusqu'au Nord de Tombouctou, sans interruption.

J'ai déjà insisté à plusieurs reprises sur la présence, au Soudan, d'une importante série de schistes, de calcaires, de grès calcaires et de jaspes, divisant l'ensemble des grès horizontaux et déterminant des grès inférieurs et des grès supérieurs ⁽²⁾. Or cette série se raccorde avec celle de Mauritanie.

Si l'on franchit du Nord au Sud le plateau de Tidjikdja qui fait suite à l'Adrar, on constate qu'il se termine au Sud par une falaise qui domine l'Aouker, à l'Ouest, au Nord et à l'Est sur plus de 500^{km}. J'ai décrit cette falaise dans la région de Néma : elle est constituée par des schistes, des pélites et des jaspes recouverts par un entablement gréseux. Effectuons une coupe encore plus au Sud : de Néma à Nioro (300^{km}), on ne quitte guère les schistes qui disparaissent à l'Ouest sous le plateau de l'Affollé, réapparaissant accompagnés de calcaires dans la vallée de Kiffa. Sur la région de Kiffa, les observations de deux auteurs sont absolument concordantes (MM. H. Hubert et le capitaine de Larminat) : les schistes et les calcaires sont en place sous les grès qui couronnent les plateaux ⁽³⁾. Au Sud de Nioro, dans le Kaarta et le Fouladougou, j'ai indiqué la position très nette de la série schisteuse sur les grès de l'Ouest du Plateau mandingue.

Extension du Dévonien marin vers le Sud. — La position stratigraphique des gisements fossilifères de Mauritanie, nous autorise à attribuer au Devo-

(¹) J. MALAVOY, *Géologie de la Mauritanie du Nord* (Comptes rendus, 193, 1931, p. 184); J. MALAVOY et N. MENCHIKOFF, *Sur un gisement du Dévonien supérieur de l'Adrar mauritanien* (C. R. S. Soc. Géol. France, n° 4, 1931, p. 126).

(²) R. FURON, *Sur quelques points nouveaux de la géologie du Soudan occidental* (Comptes rendus, 190, 1930, p. 196).

(³) H. HUBERT, *Carte géologique de l'A. O. F. au 1/1000000^e, feuille 5; Dakar, et Notice*, 1920 (Paris, Larose); C^{no} DE LARMINAT, *La résidence de Kiffa* (Bull. Com. d'ét. hist. et sc. de l'A. O. F., 1927, p. 38),

nien marin, tout ou partie des schistes et des calcaires horizontaux du Soudan. Il y a là un horizon lithologique constant de l'Adrar au Dahar Néma, que j'ai pu suivre moi-même sur plus de 500^{km} jusque dans le haut-bassin du Sénégal, au sud du 14° de lat. N. Les grès inférieurs correspondraient normalement au Silurien fossilifère de Guinée. Je ne puis rien dire des zones schisteuses situées au sud du 13° parce que je ne les ai pas vues, mais je rappelle la très importante découverte du Dévonien et du Carbonifère marins sur le littoral de la Gold Coast (entre le 6° et le 5°). Près d'Accra, A. E. Kitson a découvert une petite falaise constituée à la base par des grès, au sommet par des schistes dévoniens fossilifères, contenant *Homalonotus dekayi* Green, des Brachiopodes et des Lamellibranches ⁽¹⁾. Les couches supérieures, fossilifères à Sekondi, sont considérées comme carbonifères.

Conclusions. — 1° Une série marine dévonienne s'étend sans interruption depuis le Nord saharien jusqu'au 13° de lat. N. On la retrouve beaucoup plus au Sud sur le 5° et la série des grès horizontaux s'étend largement sur la zone intermédiaire, avec des solutions de continuité dues à l'érosion.

2° Les faunes dévoniennes du Sahara avaient attiré l'attention de M. E. Haug par leur « curieux mélange d'espèces des grauwackes du Rhin et d'espèces américaines ou sud-africaines ⁽²⁾ ». A propos de la faune de la Gold Coast, M. A. Betim rappelle qu'elle contient des genres communs à l'Amérique du Nord et du Sud ⁽³⁾.

3° Au Nord du 5°, la liaison hypothétique de l'Afrique et du Brésil au Dévonien apparaît fragile du fait de l'existence d'une importante série marine en Afrique occidentale: il faudrait au moins admettre que cette liaison fût interrompue.

⁽¹⁾ A. E. KITSON, *Devonian rocks at Accra (Gold Coast)*, avec une Note : *Fossils from Accra*, par MORLEY DAVIES [C. R. Congrès géol. intern., Liège, 1922, (1925), p. 945].

⁽²⁾ E. HAUG, *Traité de Géologie*, 2, p. 723.

⁽³⁾ ALBERTO BETIM, *État des connaissances géologiques sur le Brésil* (Bull. Soc. Géol. Fr., 4^e série, 29, 1929, p. 35).

GÉOLOGIE. — *Sur les dislocations des terrains secondaires de la vallée du Caramy, en aval de son confluent avec l'Issole (Var).* Note de M. **ANTONIN LANQUINE**, présentée par M. Ch. Jacob.

L'examen des contours des terrains secondaires dus à Ph. Zürcher, sur la feuille de Draguignan au 1/80000^e de la Carte géologique, conduit à l'interprétation suivante pour la région comprise entre Cabasse et Carcès. Au Bathonien supérieur développé que coupe l'Issole, dans la gorge en aval de Cabasse, succèdent ensuite, avec une direction constante WSW-ENE, d'abord une étroite bande synclinale occupée par du Néocrétacé, puis une bande très resserrée de Lias et de Keuper formant anticlinal, puis une bande de Bathonien formant synclinal que surmonte, avec un chevauchement vers le Sud, un large affleurement d'Infralias étalé au-dessus des deux rives du Caramy.

J'ai eu l'occasion d'étudier la région en question avec une base topographique de grande précision, celle de la carte au 1/20000^e, et je résume ici les résultats de ces observations nouvelles.

Jusqu'au lieu dit Canebier, sur la rive droite de l'Issole, à peu de distance en amont du confluent de cette rivière avec le Caramy, la structure des collines entamées par la vallée est très simple. Sur le Bathonien supérieur calcaire, plongeant au NNW, repose, avec intercalation de Bauxite, un Néocrétacé de faciès garumnien, grès friables et sables bigarrés, plus ou moins encroûtés de tufs. Mais, au voisinage du pont sur l'Issole, la bande de Bauxite vient buter contre un Bathonien calcaire d'abord subvertical puis affecté d'un fort pendage N, traversé de veines de calcite et montrant même un miroir de friction. Ce Bathonien calcaire borde au Sud un petit vallonnement occupé par de nombreux blocs et fragments de Bathonien marneux. Viennent ensuite et successivement, les termes d'une série étirée et renversée sur ce Bathonien inférieur : Bajocien indiscernable, Lias à silex très réduit, Hettangien calcaréo-dolomitique plongeant au Nord à 45°, Rhétien laminé, plissoté avec quelques cargneules pincées dans les replis, Trias supérieur enfin. C'est la série qui forme le flanc nord de la colline de Combecave et du Bois des Dames sur la rive droite, série qui s'étire davantage sur la rive gauche où l'Hettangien renversé surmonte directement le Bathonien marneux et où le Trias disparaît.

Sur le Keuper, représenté par un complexe de cargneules, d'argiles

rougeâtres et de gypse blanc saccharoïde, vient ensuite, plus au Nord, une nouvelle série renversée et très laminée, dont les forts pendages restent N et NNW : calcaires du Bathonien supérieur, calcaires marneux du Bathonien inférieur et du Bajocien, calcaires à silex du Lias (ces derniers subverticaux), calcaires dolomitiques hettangiens. C'est le pourtour de la dépression de Camp Redon sur la rive droite. Ce sont les escarpements de Braou et l'éperon des Lones sur la rive gauche. D'une rive à l'autre, quelques complications apparaissent. Dans le vallon à l'Est de Camp Redon, une mince lame de Bathonien marneux, se comportant comme un paquet de flanc inverse, s'interpose entre Bathonien calcaire et cargneules triasiques. Sur le versant oriental de la colline de Braou et jusqu'aux Lones, deux replis affectent le Bathonien calcaire et le Bathonien marneux, ce dernier emballant une lame de Lias à silex au droit du point coté 193,4, l'ensemble plongeant au Nord à 45-48°.

Sur cette seconde série renversée repose maintenant un Hettangien épais, faiblement ondulé, qui forme les collines des Défents et du Mont Gibelly coupées par le Caramy, plus au Nord encore. Ça et là, les larges ondulations qui affectent cette masse hettangienne font apparaître, à la base, quelques affleurements rhétiens et un abaissement de l'ensemble, en direction, montre, sur le flanc oriental de l'Hubac des Fabrons, quelques bancs de Lias à silex non marqués sur la carte géologique.

Ainsi deux styles tectoniques se distinguent dans cette partie de la vallée du Caramy. *Des bandes jurassiques, étirées et renversées*, présentent l'allure d'imbrications poussées au Sud. *Une grande masse liasique, décollée vers le Sud*, surplombe les séries laminées.

GÉOLOGIE. — *Contribution à l'étude de la région désertique syrienne.*

Note de MM. L. DUBERTRET, A. KELLER et H. VAUTRIN, présentée par M. Ch. Jacob.

Cette Note expose les premiers résultats de recherches faites pour le Haut Commissariat de la République française dans la région comprise entre Damas, Alep et l'Euphrate. Cette région comprend, au centre, un système montagneux de dômes et de rides (chaines Palmyréennes et Djebel Bichri) et, de part et d'autre, deux régions tabulaires : le plateau d'Alep au Nord, le Hamad au Sud.

Les dômes, surbaissés, d'axes Ouest-Est, se relayent de Sélimié à l'Euphrate et s'ennoyent doucement vers l'Est. Ils sont rattachés au massif de l'Anti-Liban par des rides étroites, disposées en arc depuis Damas jusqu'à Palmyre. Ces rides sont déversées vers le Sud-Est; les plus méridionales montrent même des recouvrements et des structures en écailles, faisant suite au pli-couché de Damas décrit par L. Kober.

La série stratigraphique s'établit ainsi :

Albien (?). — Le noyau des rides de la région de Palmyre est formé de gypse, avec des lambeaux d'argiles rouges et vertes, de grès bariolés et de calcaires en plaquettes, qui rappellent l'Albien du Liban. Le faciès gypseux pourrait accompagner la transgression albienne éphémère constatée au Liban.

Cénomanien-Turonien. — Ces étages comportent : 15^m de marnes verdâtres, fissiles, à *Hemiasper (Mecaster) syriacus* Conr., *Diplopodia hermonensis* Lor., *Exogyra flabellata* Goldf., *E. aff. africana* Coq, etc. ⁽¹⁾; 80^m de dolomies brunes, massives, à Caprinidés; 20^m de calcaires dolomitiques rosés, à rognons de silex, gréseux au toit.

Emserien (?). — Il est formé de 12^m de silex massif à *Cœlopoceras* n. sp., aff. *Namadoceras Bosei* Vred. du Cénomanien-Turonien de l'Inde.

Campanien-Maestrichtien. — Le complexe comprend : 20^m de silex, de phosphates et de calcaires silicifiés, avec : *Baculites anceps* Lmk., *Inoceramus regularis* d'Orb., *Ostrea Nicaisei* Coq.; 20^m de calcaires en plaquettes, avec intercalations de phosphates tendres, passant au toit à une craie jaune. A Soukhné, les calcaires en plaquettes ont un équivalent marneux à *Alectryonia Aucapitaini* Coq., *Ostrea Villei* Coq., etc. Enfin, suivent 200^m de craie, blanche à la base, rosée et grise au sommet, avec intercalation de 5^m de silex.

Nummulitique. — L'Éocène inférieur et moyen est représenté, dans la partie orientale de la région décrite, par 15-50^m de calcaires à *Nummulites* cf. *globulus* Leym., et l'Éocène supérieur ou l'Oligocène dans la région du Djebel Bichri, par 25-50^m de calcaires crayeux rosés, avec conglomérats à la base, calcaires qui fournissent : *Schizaster rimosus* Desor., *Euspatangus ghiavanensis* Gauth., *Linthia bisulca* Gauth., des Térébratules, etc. Puis suivent 10^m de calcaires à Operculines, peut-être déjà miocènes.

Burdigalien. — Il est composé de : 25^m de grès bariolés à petites Lépidocyclines et à *Pecten* du groupe *P. cristato-costatus* Sacco; 25-60^m de calcaires crayeux, avec conglomérats au milieu et au sommet (*Craie à Spatangidés* de l'Irak), fournissant une faune d'Échinides identique à celle du Burdigalien de Malte : *Schizaster Parkinsoni* Defr., *Opisaster Scillæ* Wright, *Lovenia Gauthieri* Cott., *Brissopsis crescenticus* Wright, *Gregoryaster coranguinum* Greg., et des *Pecten* très abondants : *P.* cf.

⁽¹⁾ Dans la détermination des nombreux fossiles recueillis en Syrie, nous avons été aidés par MM. H. Douvillé, J. Lambert, J. Cottreau, F. Roman et M^{lle} E. David.

Zitteli Fuchs; 100^m de grès bariolés à : *Eulepidina elephantina* Mun.-Chal., *E. dilatata* Mich., *Nephrolepidina marginata* Mich., *N. Tournoueri* Lem. et R. Douv., Amphistégines, Heterostégines, *Cyclocypeus*, *Metalia Melitensis* Wright, *Pecten Fuchsi* Font., *Ostrea Virleti* Desh. Vers le sommet des dômes, la « craie à Spatangidés » passe latéralement à des grès.

Vindobonien. — Au pied des dômes et dans les plaines, les grès sont recouverts par des marnes calcaires, parfois oolithiques (0 à 60^m), dites « série de transition » en Irak; puis viennent 50^m de calcaires poreux à *Pecten opercularis* cf. *Zitelli*; enfin 200^m de gypse en gros bancs avec intercalations de marnes vertes et de calcaires caverneux, les deux à *Clausinella*.

Pliocène et quaternaire. — Des coulées balsatiques clairsemées à travers le désert doivent être contemporaines des grands épanchements volcaniques du Djebel Druse et dater de la fin du Pliocène. Aussitôt après, a suivi un alluvionnement important aux abords des massifs montagneux. Les terrasses de l'Euphrate enfin datent du Quaternaire.

L'évolution structurale. — Les faciès du Crétacé et du Tertiaire, observés dans la région de Damas, Palmyre, Soukhné, sont néritiques et moins profonds que les faciès correspondants des massifs de la côte méditerranéenne. La zone précitée semble limiter à peu près la partie du socle de l'Arabie qui est restée émergée ou fut recouverte seulement de mers peu profondes.

L'Albien correspond à un épisode lagunaire; puis, depuis le Cénomanién et jusqu'à la fin du Sénonien, régna un régime marin peu profond, avec cependant approfondissement au Campanien et au Maestrichtien. Puis des déformations continues font apparaître des dômes et entraînent une suite de transgressions et de régressions. La transgression de l'Éocène inférieur et moyen couvre au moins le Nord-Ouest de la région décrite, tandis que la transgression de l'Éocène supérieur ou de l'Oligocène semble avoir été plus généralisée. Au Miocène se succèdent : 1° une transgression burdigalienne qui établit une communication de la Méditerranée et du Golfe Persique par Anah, Abou-Kemal, Souhnhé, Palmyre, Karyatein et Homs; 2° une transgression helvétique avec la dernière communication des deux mers, par la région d'Alep et d'Idlib, et dont le retrait fut accompagné par le dépôt de la série gypseuse miocène. Le volcanisme et l'alluvionnement, pliocènes, précèdent les modifications profondes de la structure du pays survenues au Pléistocène.

En terminant, nous remarquons que la faune de la craie à Spatangidés, incontestablement burdigalienne par les Échinides et malgré la présence de Lépidocyclines dans les grès immédiatement sus-jacents, amènera à revoir les attributions actuellement admises pour le Miocène de l'Irak.

PÉDOLOGIE. — *Les types de sols dans le paysage du loess en Alsace.* Note de M. **HENRI ERHART**, présentée par M. L. Cayeux.

Nous avons démontré ⁽¹⁾ que les cinq sols enterrés qu'on rencontre dans le loess ancien des carrières d'Aachenheim près Strasbourg étaient des types de sols forestiers résultant d'une dégradation plus ou moins complète d'un tchernoziome primitif. Nous avons ainsi mis en lumière l'existence d'une forêt succédant à la steppe.

Fait remarquable, les cinq types de sols ainsi réalisés sont restés fixes et n'ont plus subi de modification depuis l'époque où ils constituaient des terres de végétation. Ainsi par exemple le type de sol, le plus dégradé par la végétation forestière et complètement décalcifié à cause d'elle, n'a pas changé ses caractères morphologiques et ne s'est pas récalcifié malgré qu'il ait « au toit et au mur » du loess typique très riche en carbonate de chaux.

Le loess récent, tel qu'on le voit dans les carrières d'Aachenheim ne fournit pas de sols bien typiques. Quelques bandes très légèrement rubéfiées qu'on trouve dans la formation témoignent d'anciennes surfaces de végétation, mais les couches en question ne présentent aucun caractère pédologique particulier et ont une teneur en carbonate de chaux sensiblement égale au loess typique. Nous savons par la faune qu'on a trouvée dans le loess récent d'Aachenheim, que l'ensemble de la formation marque une période beaucoup plus froide que celle de l'époque du loess ancien.

Une étude détaillée des sols de culture qu'on rencontre dans le paysage du loess au nord et au sud d'Aachenheim précise la portée des observations faites dans les carrières citées.

De très nombreuses fosses, creusées dans les champs jusqu'à la profondeur de 2^m, nous ont permis de retrouver les différents types de sols du loess ancien avec les principaux caractères morphologiques et chimiques qui les distinguent entre eux. Ils forment des sols de culture divers, suivant le type dont il s'agit et suivant que c'est la couche A ou B ⁽²⁾ qui

(1) H. ERHART, *Sur la nature et la genèse des paléo-sols du loess ancien d'Alsace* (*Comptes rendus*, 194, 1932, p. 554).

(2) Dans les types de sols en question on désigne par la lettre A la couche supérieure fortement humifère et noirâtre ayant ordinairement une épaisseur de 80^{cm} à 1^m. La lettre B désigne la couche sous-jacente qui diffère très nettement de A par une couleur rouge brun, une structure plus compacte, la présence de taches de rouille, une épaisseur pouvant atteindre jusqu'à 2^m.

affleure. La caractéristique chimique principale de ces sols, c'est d'être toujours plus ou moins complètement décalcifiés et d'avoir une réaction nettement acide (valeur pH oscillant autour de 5). Si le paléo-sol qui affleure est entier, c'est-à-dire qu'aucune partie n'a été enlevée par l'érosion, son épaisseur peut atteindre 3^m comme dans la coupe d'Aachenheim.

Comme là-bas ces sols ont conservé, malgré une culture séculaire, l'empreinte puissante de la vieille forêt de l'époque du loess ancien.

En opposition avec ces sols anciens, les sols que nous appelons sols récents du loess, et par quoi nous comprenons les terres végétales formées aux dépens du loess récent ou formées à une époque récente aux dépens du loess typique ancien, mis à nu par l'érosion, ne sont jamais que très peu décalcifiés, ont une réaction voisine de la neutralité (pH oscillant autour de 7), ne présentent pas de poupées calcaires et ne dépassent pas généralement 80^{cm} d'épaisseur.

Nous concluons de ces observations que, presque partout dans le paysage du loess où l'on trouve des terres décalcifiées et lehmifiées, on n'a pas à faire à un phénomène de décalcification actuelle par ruissellement superficiel ou par infiltration des eaux, tel qu'on l'invoque généralement, mais à l'affleurement ou au transport d'un ancien sol forestier de l'époque du loess ancien. Il apparaît, qu'en réalité le phénomène de décalcification des sols a été à travers l'époque du loess récent et est actuellement un phénomène très lent et insignifiant, ce qui est nettement démontré par l'examen pédologique des sols récents.

Pour ce qui concerne la pratique agronomique, nos constatations entraînent la possibilité de cartographier les différents types de sols du loess, d'indiquer pour chaque type les amendements utiles et le choix rationnel des cultures. Ainsi il ressort de nos études que le houblon, plante particulièrement précieuse dans l'économie agricole d'Alsace, ne fournit une récolte de qualité et ne développe son arôme maximum que sur les différents types forestiers du loess ancien.

réflexion

$$(1) \quad \tau_2^2 = \frac{\sin^2 i_1}{\sin^2 i_1 - \sin^2 i_2} \left(\cos^2 i_2 - \frac{\cos^2 i_1}{n^2} \right),$$

où τ_2 est un paramètre réel qui varie de 0 à $+\infty$.

Le prolongement de IM coupe en K le cercle OIO'; KM est la bissectrice extérieure de l'angle OKO'. Pour chaque valeur de τ_2 , le lieu de K est une surface fermée, de révolution autour de OO' et de forme ovoïde. Les divers ovoïdes sont emboîtés les uns dans les autres : pour τ_2 infini, ils deviennent des sphères de centre O' et de rayon infiniment petit; pour $\tau_2 = 1$, ils s'ouvrent et forment l'une des nappes de l'hyperboloïde H qui constitue, au sens de la sismologie géométrique, l'anticaustique de chemin sismique nul. Nous poserons enfin

$$(2) \quad \overline{KM} = \overline{OI} \frac{\sin i_2}{\sin i_1} + \overline{IM} = r'',$$

$$(3) \quad \tau_2 = \frac{\Omega_2 u}{r''}.$$

Les formules (1), (2), (3) ou une construction géométrique fondée sur le tracé préalable des ovoïdes permettent de passer du système des variables φ, z, u au système i_2, r'', τ_2 dans lequel les variables de temps et d'espace se trouvent amalgamées et grâce auquel on peut obtenir une expression relativement simple de B.

B est nul pour $\tau_2 < 1$. Le front d'onde correspond à $\tau_2 = 1$. Il est commode de désigner par I_1, I_2, R'' les valeurs particulières, purement géométriques, de i_1, i_2, r'' pour $\tau_2 = 1$. L'équation du front d'onde est alors

$$R'' = \Omega_2 t.$$

Ce front est donc une surface parallèle à l'hyperboloïde H; il se déplace vers le bas avec une vitesse normale égale à Ω_2 et il coïncide (virtuellement) avec H à l'instant zéro.

Les trois fronts d'onde de Ψ_1, Ψ_2 et Ψ_3 , U coupent la surface du sol suivant un même cercle.

Pour $\tau_2 > 1$, B n'est pas nul; il convient alors d'envisager deux cas suivant la grandeur relative de $\tau_2 \cos i_2 / \Omega_2$ et de $\sqrt{1/\Omega_2^2 - 1/\Omega_1^2}$.

1° Si $\tau_2 \cos i_2 / \Omega_2 > \sqrt{1/\Omega_2^2 - 1/\Omega_1^2}$

$$B(u) = B_1(u) = -\frac{4\sqrt{\tau_2^2 - 1}}{\pi \rho \Omega_2} \sin i_2 \int_0^1 \left[\frac{h \sqrt{z_2^2 - \left(\frac{1}{\Omega_1^2} - \frac{1}{\Omega_2^2} \right) z_2^2}}{\sqrt{F(z_2)}} - z_2 f(z_2) \right] dz_2.$$

où l'on pose

$$\begin{aligned} \zeta_2 &= \frac{\tau_2 \cos i_2 + i\rho \sqrt{\tau_2^2 - 1} \sin i_2}{\Omega_2}, \\ f(\zeta_2) &= \frac{\zeta_2^2 - \left(\frac{1}{\Omega_2^2} - \frac{1}{\Omega_1^2}\right)}{\zeta_2 \left(\frac{1}{\Omega_2^2} - \frac{1}{\Omega_1^2}\right) \sqrt{\zeta_2^2 - \left(\frac{1}{\Omega_2^2} - \frac{1}{\Omega_1^2}\right)} - \left(\frac{1}{\Omega_2^2} - \frac{1}{\Omega_1^2}\right)^2}, \\ F(\zeta_2) &= -\zeta_2^2(h^2 + \tau_2^2 + \rho^2) - \tau_2^2 + h^2 \left(\frac{1}{\Omega_2^2} - \frac{1}{\Omega_1^2}\right) + \frac{\rho^2}{\Omega_2^2} - 2\zeta_2 h \tau_2 \sqrt{\zeta_2^2 - \left(\frac{1}{\Omega_2^2} - \frac{1}{\Omega_1^2}\right)} \\ &\quad + h \sqrt{\zeta_2^2 - \left(\frac{1}{\Omega_2^2} - \frac{1}{\Omega_1^2}\right)} - \tau_2^2 \tau_2, \end{aligned}$$

en convenant que

$$\mathcal{R} \left[\sqrt{\zeta_2^2 - \left(\frac{1}{\Omega_2^2} - \frac{1}{\Omega_1^2}\right)} \right]$$

est positif, que $\sqrt{F(\zeta_2)}$ est une fonction continue de ζ_2 qui se réduit pour $\zeta_2 = 0$ à une imaginaire pure de coefficient positif.

2° Si

$$\frac{\tau_2 \cos i_2}{\Omega_2} < \sqrt{\frac{1}{\Omega_2^2} - \frac{1}{\Omega_1^2}},$$

il faut ajouter au terme précédent un terme complémentaire qui provient de l'existence d'une coupure dans le plan complexe :

$$B(u) = B_1(u) + B_2(u),$$

avec

$$B_2(u) = -\frac{4}{\pi\rho} \int_{\frac{\tau_2 \cos i_2}{\Omega_2}}^{\sqrt{\frac{1}{\Omega_2^2} - \frac{1}{\Omega_1^2}}} \mathcal{R} \left[\frac{h \sqrt{\mu^2 - \left(\frac{1}{\Omega_2^2} - \frac{1}{\Omega_1^2}\right)} - \mu \tau_2}{\sqrt{F(\mu)}} f(u) \right] \mu d\mu,$$

où la variable d'intégration μ est réelle, où le radical $\sqrt{\mu^2 - (1/\Omega_2^2 - 1/\Omega_1^2)}$ est une imaginaire pure de coefficient positif et où $\sqrt{F(\mu)}$ est une fonction continue de μ qui se réduit à une imaginaire pure de coefficient positif à l'extrémité finale du parcours d'intégration.

Les propriétés de $B(u)$ sont tout à fait semblables à celles de $A_3(u)$. Le terme $B_2(u)$ n'a pas d'individualité physique. L'onde U persiste indéfiniment, même si le signal est de durée limitée.

D'autre part, le dénominateur de $f(\zeta_2)$ ne possède que la racine $i\sqrt{1/\Omega_1^2 - 1/\Omega_2^2}$. La variable ζ_2 n'égale jamais cette racine mais peut en

approcher beaucoup. Aux époques voisines de R/Ω , quand la droite OM est peu inclinée sur l'horizon et quand R est grand par rapport à h , il en résulte un phénomène superficiel, pour lequel on peut définir une sorte de vitesse de propagation égale à la vitesse de phase de l'onde de Rayleigh, mais qu'on ne peut dissocier effectivement de l'onde réfléchie de distorsion.

MAGNÉTISME TERRESTRE. — *Valeurs des éléments magnétiques à la station du Val-Joyeux (Seine-et-Oise) au 1^{er} janvier 1932.* Note de MM. L. EBLÉ et G. GIBAUT, présentée par M. Ch. Maurain.

Les valeurs données ci-dessous des éléments magnétiques au 1^{er} janvier 1932 sont les moyennes de toutes les valeurs horaires relevées au magnétographe Mascart pendant les mois de décembre 1931 et janvier 1932; elles résultent donc de 1488 lectures. On peut espérer éliminer ainsi l'influence des irrégularités qui ont pu se produire aux environs du 1^{er} janvier.

La variation séculaire des différents éléments est déduite de la comparaison entre les valeurs actuelles et celles qui ont été présentées pour le 1^{er} janvier 1931.

Valeurs absolues et variation séculaire des éléments magnétiques à la Station du Val-Joyeux.

(Latitude : $48^{\circ}49'16''$; longitude : $2^{\circ}0'52''$ E. Gr.)

	Valeurs absolues pour l'époque 1932,0.	Variation séculaire.
Déclinaison.....	$10^{\circ}43'.5$	$-11'.0$
Inclinaison.....	$64^{\circ}43'.7$	$-1'.4$
Composante horizontale.....	$0,19634$	$-0,00003$
» verticale.....	$0,41590$	$+0,00037$
» Nord.....	$0,19291$	$+0,00009$
» Ouest.....	$0,03654$	$-0,00062$
Force totale.....	$0,45992$	$+0,00034$

La variation séculaire présente les mêmes caractères qu'en janvier 1931.

PALÉOBOTANIQUE. — *Sur deux gisements de plantes tertiaires dans le Bas-Rhin.* Note de M. R. HICKEL, présentée par M. L. Cayeux.

J'ai pu, l'an dernier, grâce à M. Noël, explorer deux gisements d'âge *probablement pliocène*, renfermant de nombreux débris végétaux, qui n'avaient pas encore été signalés. Ces gisements se trouvent non loin du village de Soufflenheim (Bas-Rhin), dans un talus qui s'étend, plus ou moins visible, plus ou moins abrupt, du nord de Strasbourg jusqu'auprès de notre frontière Nord.

Le premier gisement, qui se trouve dans l'emprise de la forêt de Haguenau, à 3^{km} à peine de Soufflenheim, repose sur des argiles réfractaires. La coupe du terrain s'établit comme suit :

Terre humifère.....	0,60
Sable gris.....	4,90
Débris végétaux.....	0,35
Argile et concrétions ferrugino-calcaires.....	1,30
Sable et limon.....	4,80
Débris de bois.....	0,40
Argile réfractaire.....	3,50
(Niveau de la plaine).....	—

Ce premier gisement fossilifère se compose de débris ligneux plus ou moins altérés, de couleur noirâtre, tous fortement aplatis, auxquels sont mélangés de nombreux cônes de Pins, de 8 à 13^{cm} de long, fortement aplatis, souvent intacts. Ces cônes n'appartiennent à aucune des espèces actuellement vivantes, et autant que j'ai pu en juger, à aucune des espèces décrites jusqu'à présent, dans des gisements analogues. Je propose de désigner cette espèce sous le nom de *Pinus Noellii*.

La coupe du second gisement, situé à moins de 1^{km} de Soufflenheim, est sensiblement différente de celle du premier :

Sables jaunes et rouges avec couches de graviers.....	10,20
Argile.....	2
Sables gris fossilifères.....	2,40
Argile.....	5
Sables gris.....	5

Les débris végétaux sont ici beaucoup plus variés, épars dans un sable assez grossier. C'est essentiellement un gisement de fruits et de graines avec,

épars, des fragments de tiges, souvent de fortes dimensions, dont le bois est peu altéré. J'y ai reconnu notamment le bois d'un Hêtre (l'étude microscopique de ces bois, est en cours.

Ce gisement n'a donné jusqu'à présent aucun cône de Pin. Il y a, par contre, été trouvé un cône, en excellent état, d'un *Picea* qui ne paraît guère différer du *P. encelsa* actuel. Assez nombreuses sont les écailles du cône d'une Abiétinée que je n'hésite pas à rapporter au genre *Pseudolarix*, actuellement confiné en Extrême-Orient et qui n'a, je crois, jamais été signalé jusqu'à présent dans les gisements similaires. Citons encore des écailles d'un cône de *Tetraclinis* et des feuilles d'*Abies*.

Les espèces d'Angiospermes sont assez nombreuses; ce sont : des fruits, de très petite taille, d'un *Carya*, genre de Juglandacées qui n'a actuellement de représentant qu'en Extrême-Orient et dans l'Amérique du Nord; des débris de noix d'un *Juglans*; des fruits d'un *Alnus* très proche de l'*A. viridis* des Alpes; des noisettes (*Corylus*); des cupules, en très grande quantité, d'un Hêtre (*Fagus pliocenica?*); des cupules d'un Chêne de la section *Lepidobalanus*; des graines de *Magnolia* (*M. obovata*); des noyaux d'un *Prunus*, sensiblement identiques à ceux du *P. spinosa*; diverses graines de Papilionacées et des épines ramifiées qu'on ne peut guère attribuer qu'à un *Gleditschia*; des graines d'un *Aesculus*, très voisin d'*A. hippocastanum*; des graines de *Nyssa*: des fruits composés d'un *Benthamia* (?); des graines, extrêmement nombreuses, d'un *Styrax* (*S. japonicus*).

Ce qui frappe dans cette énumération, comme dans la plupart des gisements similaires, c'est la présence, à côté de genres encore représentés en Europe (*Abies*, *Picea*, *Pinus*, *Alnus*, *Fagus*, *Quercus*, *Corylus*, *Prunus*, *Aesculus*), d'autres (*Pseudolarix*, *Nyssa*, *Benthamia*, *Magnolia*, *Gleditschia*, *Carya*) qui n'ont actuellement de représentants que dans l'Asie orientale ou l'Amérique du Nord, ou dont les représentants à Soufflenheim se rapprochent beaucoup plus des espèces extrême-orientales que des espèces européennes actuelles (*Styrax*).

CYTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Observations caryologiques supplémentaires sur quelques Gossypium*. Note de M. J. SZYMANEK, présentée par M. P.-A. Dangeard.

Nous avons résumé ⁽¹⁾ un examen cytologique de deux espèces de coton (*Gossypium herbaceum-indicum* et *G. hirsutum*) et du produit de leur croisement. Nous avons trouvé que leur constitution cytologique est presque identique et avons fait connaître que ces deux espèces se laissent croiser, et donnent des hybrides fertiles et même d'une valeur pratique, contrairement aux expériences infructueuses signalées jusqu'à présent.

Nous avons étendu ces recherches sur *G. arboreum-sanguineum*, *G. vitifolium*, *G. punctatum* et sur les hybrides expérimentalement réalisés entre les deux derniers et le *G. herbaceum-indicum*. Le matériel dont nous disposions a été moins favorable que le précédent et nous donnons seulement les nombres de chromosomes au stade diploïde.

Les énumérations dans les cellules somatiques nous donnent :

	2n.
<i>G. vitifolium</i> , var. <i>Ishan</i>	26 à 26
<i>G. punctatum</i> , var. <i>Barouéli</i>	18 à 22
» var. <i>Koriba</i>	20 à 26
<i>G. arboreum-sanguineum</i>	20 (env.)
Hybride de : ♂ <i>G. vitifolium</i> , var. <i>Ishan</i> ×	
♀ <i>G. herbaceum-indicum</i> , var. <i>Karangani</i>	26 à 26
Hybride de : ♂ <i>G. vitifolium</i> , var. <i>Ishan</i> ×	
♀ <i>G. punctatum</i> , var. <i>Saria</i>	22 à 26

Zaïtzev et Banerji ⁽²⁾ donnent en chiffres nets :

<i>G. vitifolium</i>	52
<i>G. punctatum</i>	52
<i>G. arboreum-sanguineum</i>	26

La forme des chromosomes que nous avons observée est le plus souvent en bâtonnets recourbés en croissants.

La taille des chromosomes est très variable selon les espèces et aussi pour

⁽¹⁾ J. SZYMANEK et P. GAVAUDAN, *Observations caryologiques sur quelques Gossypium* (Comptes rendus, 194, 1932, p. 123).

⁽²⁾ J. BANERJI, *The chromosomes number of Indian Cotton* (Ann. of Botany, 43, 1929, p. 603-607).

une espèce donnée en des régions du soma différentes : stigmate, pétale, placenta, etc.

L'examen des sacs anthéridiens des hybrides révèle souvent des divisions incomplètes des cellules mères, arrêtées aux stades de diades : ceci confirme des observations de Kono Yasui ⁽¹⁾ faites dans l'hybride interspécifique de Pavot.

Pour compléter les données de nombres de chromosomes par celles du *G. punctatum* (?), var. *Saria*, nous avons essayé de faire germer les graines à l'étuve, à environ 25°C., ici au laboratoire, tandis que le reste du matériel d'étude récolté est fixé sur place au Soudan français. La germination s'effectuait normalement ; mais, à l'examen cytologique des radicules ou des cotylédons, nous n'avons trouvé qu'une ou deux divisions mitotiques, par contre, nous avons constaté de nombreuses divisions directes. Des cellules binucléées sont très nombreuses et l'on en trouve même quelques-unes possédant trois noyaux. Les noyaux présentent des états de division le plus souvent en forme d'haltères.

L'absence de divisions mitotiques s'était rencontrée aussi dans des graines germées au Soudan à la température ambiante et dans des graines germées ici au laboratoire, mais à une température d'environ 18°C. ; dans l'un et dans l'autre cas, la germination se déroulait normalement, sans aucune anomalie macroscopiquement perceptible.

La division amitotique a été remarquée par Cannon ⁽²⁾ aussi dans des cellules mères des hybrides de Coton, mais l'auteur met en doute le pouvoir fécondateur des microspores d'origine amitotique.

Les tissus embryonnaires sont très riches en substances amyloïdes, leur réaction microchimique dépend de leur état de différenciation.

L'hybride de *G. vitifolium* \times *G. herbaceum*, espèces considérées ayant l'une en $2n$ 52 chromosomes, l'autre en $2n$ 26 chromosomes, conditions inhibitives de croisement d'après Zaitzew, différence que nous n'avons pas constatée, nous fait rappeler les travaux de Hagerup sur la polyploidie et ceux de Katavama sur l'influence du milieu sur les divisions cellulaires chez d'autres végétaux.

L'utilité pratique des hybrides obtenus, surtout de *G. vitifolium* \times *G. punctatum* consiste dans une notable augmentation de la résistance du F₁

(¹) KONO YASUI, *Cytological Studies in artificially raised interspecific Hybrids of Papaver* (Cytologia, 2, 1931, p. 402-419).

(²) W. A. CANNON, *Studies in Plant Hybrids : The spermatogenesis of Hybrid Cotton* (Bull. of the Torrey Bot. Club, 30, 1903, p. 133-172).

tant aux variations climatiques qu'aux maladies cryptogamiques et aux attaques d'insectes, tout en donnant un produit en fibres quantitativement et qualitativement satisfaisant et, sous certains rapports, même supérieur à celui des parents (1).

Comme nous l'avons déjà signalé, les hybrides tiennent, dans ce cas-ci également, par leur aspect général plus du parent maternel que du parent paternel.

CYTOLOGIE. — *La conservation, dans les coupes à la paraffine, des marques vitales au brun Bismarck et au sulfate de bleu de Nil, faites sur les œufs vivants d'Amphibiens.* Note de M. PAUL WINTREBERT, présentée par M. Maurice Caullery.

La coloration vitale des territoires d'un œuf en développement, opérée suivant la technique de W. Vogt (2), met en lumière leurs déplacements, établit leur valeur prospective dans l'édification des feuilletés et des ébauches et impose l'abandon d'idées générales communément admises sur la gastrœa, l'entérocoëlie, la théorie de la concrescence, etc. Mais la conservation des marques vitales sur les coupes sériées, après fixation, déshydratation et enrobage des pièces à la paraffine, n'a fait encore que des progrès restreints; cependant elle seule permettrait d'analyser avec précision dans le détail la migration des cellules colorées, de mesurer au cours de celle-ci leurs potentialités réelles et démontrerait sans conteste sur le vu de préparations stables le degré de participation des ébauches dans la formation des organes.

Deux colorants vitaux basiques : le sulfate de bleu de Nil et le brun Bismarck ont pu jusqu'ici, dans une certaine mesure, être conservés séparément sur les coupes. Lehmann (1928) (F. E. LEHMANN, *Verh. Deutsch. Zool. Gesellsch.*, 32 Jahresvers 1928, München) pour le premier, Weissenberg (1929) (3) pour le second, ont été les promoteurs d'un procédé capable de fixer seulement une des couleurs. Mais il y a grand intérêt à garder

(1) J. SZYMANEK et O. ROEBRICH, *Examen technologique de la fibre de quelques cotonniers expérimentés au Soudan Français et de leurs Hybrides* (Coton et Culture cotonnière, 6, III, 1931, p. 187-198).

(2) W. VOGT, 1925 : *W. Roux'Archiv. f. Entwickl.-Mech.*, 106, 1929, p. 542-611, 16 fig.; 120, 1929, p. 384-707, 95 fig.

(3) WEISSENBERG, *Roux'Archiv*, 110, 1929, p. 449-485. Taf. IX.

intactes, côte à côte, les marques des deux colorants sur les territoires voisins d'un même œuf; leur contraste en effet, comme sur l'œuf vivant, rend chacune d'elles plus visible et les résultats acquièrent plus de précision et d'ampleur quand, au lieu d'une marque unicolore étendue, on aligne une série de petites taches alternativement bleues et rouges.

1° *Pour la conservation du sulfate de bleu de Nil*, Lehmann fixe au Zenker acétique 2 heures, lave 2 heures à l'eau courante, passe 2-3 heures dans une solution d'acide phosphomolybdique à 1 pour 100, lave encore de 1 à 2 heures; puis, dans la série des alcools de déshydratation, il met seulement 0,1 pour 100 d'acide phosphomolybdique dans l'alcool à 70°, laisse la pièce 2 heures dans l'alcool simple à 80°, 10' dans l'alcool à 96° et se sert du chloroforme comme solvant de la paraffine. Adams (1928) ⁽¹⁾ remplace le fixateur de Zenker par celui de Helly (Zenker-formol) et déshydrate par l'acétone. Stone (1932) ⁽²⁾ opère comme Lehmann, mais ajoute 0,1 pour 100 d'acide phosphomolybdique aux nombreux alcools de déshydratation graduée, y compris l'alcool absolu, qu'il emploie et dans chacun desquels il laisse la pièce 1 heure.

Ces procédés sont passibles de certaines critiques: la durée de fixation pour les œufs et les embryons très perméables des Amphibiens est trop longue; la présence d'acide acétique est inutile; les lavages réitérés à l'eau courante sont nuisibles; le passage dans les alcools est beaucoup trop lent.

2° *Pour la conservation du brun Bismarck*, Weissenberg fixe les germes de Lamproie au liquide de Bouin dépourvu d'acide acétique et additionné pour 1/3 de solution de sucre à 6 pour 100; il déshydrate en 1 h.-1 h. 1/2, par la série des alcools et fait des coupes très épaisses, de 50 à 100 μ . Sur les Amphibiens, où j'ai essayé le procédé, l'addition de sucre au Bouin ratatine les œufs, la déshydratation est encore trop lente et les coupes trop épaisses.

3° Je suis parvenu à conserver en teinte vive sur le même œuf les marques des deux colorants par un procédé simple. Les règles qui m'ont guidé ont été de pénétrer le plus tôt possible la pièce par les acides phosphomolybdique et picrique qui insolubilisent les colorants, de les garder à son contact jusqu'au solvant de la paraffine et de passer très rapidement ensuite dans les alcools de déshydratation qui décolorent.

a. *Fixation*. — Deux fixateurs peuvent être employés: 1° *Le Zenker-picrique*. On

(1) ADAMS, *Science*, 68, 1928, p. 303-304.

(2) L. S. STONE, *Anat. Record.*, 51, III, 1932, p. 267-275.

ajoute au mélange de Zenker sans acide acétique des cristaux d'acide picrique en excès, qui le saturent sans le précipiter. 2° *Le sublimé picrique phosphomolybdé*. A une solution de sublimé à 5 pour 100 on ajoute 2 pour 100 d'acide phosphomolybdique puis des cristaux d'acide picrique en excès. Durée générale de fixation : 1 heure. Le premier fixateur communique aux grains de pigment une teinte jaune rougeâtre qui fait ressortir les grains bleus, mais gêne un peu la reconnaissance des grains colorés au B. B. Le second fixe bien le bleu et remarquablement le B. B.

b. Insolubilisation des couleurs. — Passage direct dans une solution aqueuse (E. dist.) saturée d'acide picrique, additionnée de 1 à 1 1/2 pour 100 d'acide phosphomolybdique. Le premier acide gonfle, l'autre resserre; la solution, abondante et renouvelée, lave la pièce et ne la déforme pas. L'œuf y séjourne 24 heures au moins ou plusieurs jours (stade d'attente) à la température du laboratoire (18° à 20° C.).

c. Déshydratation et enrobage. — Les alcools gradués à 15°, 30°, 50° et 80° sont à la fois picriqués (à saturation) et phosphomolybdés (1 pour 100); la pièce reste 3 minutes dans chacun d'eux, puis 3 minutes dans un mélange à parties égales d'alcool à 80° et de terpinol, et enfin mise dans le terpinol pur; la déshydratation a duré 15 minutes. Du terpinol on passe au toluène par transition d'un mélange *aa* des deux produits puis directement dans la paraffine à 52°, où la pièce reste 10 minutes environ.

Résultats. — Les coupes en série, d'une épaisseur de 12 à 18^u, colorées en jaune vif par l'acide picrique, sont d'une exécution facile, bien fixées, très lisibles sans aucune coloration subséquente; néanmoins, elles supportent à volonté une légère coloration nucléaire à l'hémalum acide renforcé de Masson (1 minute) que l'on bleuit par un simple passage dans une solution faible de carbonate de lithium. Les colorants vitaux tranchent vivement sur le fond jaune : le bleu, souvent verdi, teinte légèrement les plaquettes vitellines et se maintient foncé sur les grains de pigment; le brun Bismarck, d'un rouge orangé, colore d'un vif éclat, à la fois les *plaquettes vitellines* et les grains. Ce ne sont pas seulement les groupes cellulaires compacts et colorés qui retiennent l'attention; toute cellule isolée, issue d'une marque, garde, loin de ses origines, une coloration reconnaissable.

HISTOCHIMIE. — *Utilisation comparative d'une étincelle ou d'un arc dans la spectrographie des coupes (histospectrographie).* Note de MM. **A. POLICARD** et **A. MOREL**, présentée par M. F. Mesnil.

Nous avons récemment montré (1) l'intérêt présenté en histochimie par l'emploi de la méthode histospectrographique. En faisant éclater, en un

(1) POLICARD et MOREL, *Utilisation de la spectrographie de raies en histochimie (histospectrographie)* (*Comptes rendus*, 194, 1932, p. 491).

point d'une coupe histologique, une étincelle de haute fréquence et en prenant un spectre d'émission de cette étincelle avec un spectrographe en quartz, on peut retrouver, sur ce spectre, les raies caractéristiques des éléments existant au niveau du point étincelé et libérés par l'étincelle.

I. L'obtention des raies sur le spectre dépend évidemment de la libération des éléments correspondants par l'étincelle. La méthode implique la destruction par carbonisation du point étincelé. Or, quand, dans les conditions de la technique, on emploie une étincelle de haute fréquence du type ordinaire, la destruction des tissus et la libération des éléments ne sont ni très rapides ni très complètes. Pour obtenir un bon spectre de raies, il faut, dans ces conditions, un étincelage de 1 à 2 minutes.

On obtient des résultats plus rapides et meilleurs en utilisant un arc au lieu d'une étincelle. Sans changer en quoi que ce soit le dispositif que nous avons indiqué, on rapproche la coupe au contact même de l'électrode supérieure fixe (fil de platine). Il arrive un moment où un arc jaillit. Cet arc fournit, avec une pose très courte (fraction de seconde), un spectre excellent qui révèle les raies de tous les éléments du tissu.

L'obtention d'un tel arc traversant et détruisant le tissu n'est possible qu'à la condition de disposer la coupe sur une lame métallique et de mettre celle-ci à la terre. C'est une condition essentielle. En utilisant le procédé de Walther et Werner Gerlach ⁽¹⁾ avec la coupe disposée sur une lame de verre, on ne peut obtenir d'arc.

II. L'utilisation comparée, au niveau d'un point d'une coupe, d'une étincelle simple et d'un arc est intéressante au point de vue suivant.

Comme il est bien connu, les divers éléments sont, au niveau des tissus, engagés plus ou moins solidement dans des complexes chimiques; quand la combinaison est relativement lâche, une simple étincelle, qui dégage peu de chaleur, pourra libérer ces éléments dont les raies apparaîtront sur les spectres. Par contre, toutes choses étant égales d'ailleurs, les éléments engagés plus fortement dans des complexes ne seront pas dégagés; leurs raies ne seront pas dessinées dans le spectre. Mais en utilisant un arc qui dégage plus de chaleur, tous les éléments chimiques seront libérés, qu'ils soient libres, faiblement combinés ou solidement engagés dans des complexes.

⁽¹⁾ W. GERLACH, *Der Element Nachweis im Gewebe* (Virchow's Arch., 282, 1931, p. 208); W. GERLACH et SCHWEITZER, *Spectralanalytische Untersuchungen in chemische Microanalyse* (Zeit. anorg. Chem., 195, 1931, p. 255).

En comparant les spectres obtenus, d'une part avec une étincelle et d'autre part avec un arc, on pourra avoir une idée approximative sur la solidité avec laquelle un élément est engagé dans un complexe.

L'exemple suivant illustre ces faits.

En appliquant à une couche de sang une simple étincelle, le spectre obtenu ne montre pas les raies du fer. Avec un arc, les raies apparaissent. On sait que l'union du fer dans l'hémoglobine est très solide. Par contre, au niveau du foie, l'étincelle seule fournit dans le spectre les raies caractéristiques du fer. Dans les complexes ferrugineux du foie, le fer est moins solidement engagé que dans l'hémoglobine.

On voit qu'en faisant varier les modes de destruction localisée de la coupe, on pourra obtenir des renseignements intéressants non seulement sur la présence d'un élément chimique, mais encore, approximativement, tout au moins, sur la solidité plus ou moins grande de son union avec les complexes organiques des tissus.

BIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Greffes de parties d'ébauches des membres postérieurs chez le crapaud accoucheur (Alytes obstetricans Laur.)*. Note de M. MAURICE LECAMP, présentée par M. M. Caullery.

J'ai exposé ⁽¹⁾ des essais de production de membres surnuméraires sur des larves du crapaud accoucheur (*Alytes obstetricans* Laur.).

L'expérimentation (section longitudinale des ébauches des membres postérieurs), inspirée du travail de Tornier (*Arch. f. Entw. Mech.*, 20), m'avait donné des résultats différents de ceux de cet auteur; le demi-bourgeon dorsal, déterminé par la section, évoluait en un membre normal, tandis que le demi-bourgeon ventral était inhibé dans son développement.

Pour analyser les potentialités morphogènes intrinsèques de chacun d'eux, je les ai soustraits à l'influence de leur base normale d'implantation, en les greffant sur la tête de la même larve (*greffes hétérotopiques*).

L'expérimentation précédente avait été faite à différents stades de croissance de l'ébauche. J'ai procédé ici de même; et ai partagé ces greffes en quatre groupes ⁽²⁾:

⁽¹⁾ *Comptes rendus*, 192, 1931, p. 703.

⁽²⁾ Cette discrimination n'a pas une exactitude rigoureuse quant à la croissance; les ébauches évoluent en passant d'un groupe dans l'autre par des stades intermédiaires. Les groupes considérés marquent les étapes les plus caractéristiques de la croissance

- 1° La longueur de l'ébauche L est plus petite que la largeur l ($L < l$);
 2° La longueur égale la largeur ($L = l$);
 3° La longueur est plus grande que la largeur ($L > l$);
 4° La forme de l'ébauche représente une palette.
 Le tableau ci-dessous résume les résultats obtenus.

La régénération donne :

Parties.	Nombres d'opérés	Résultats négatifs.	Boutons.	Moignons.	Membres à					Formations multiples.	Membre anor- maux.
					1 doigt.	2 doigts.	3 doigts.	4 doigts.	5 doigts.		
Groupe I.											
Dorsale....	7	1	—	3	—	1	2	—	—	—	—
Ventrale...	7	2	5	—	—	—	—	—	—	—	—
Groupe II.											
Dorsale....	16	1	—	2	—	2	3	—	2	2	4
Ventrale...	23	3	11	1	1	1	—	2	—	—	4
Groupe III.											
Dorsale....	15	2	3	2	—	2	2	1	—	—	3
Ventrale...	15	4	8	1	1	—	—	—	—	1	—
Groupe IV.											
Dorsale....	11	2	3	2	—	—	2	—	—	1	1
Ventrale...	13	4	2	6	—	—	—	—	—	1	—

La première colonne, des résultats négatifs, indique les transplants qui ne se sont pas développés et ont régressé.

La seconde colonne, dénommée « boutons » représente les greffons qui n'ont fourni qu'une simple saillie circulaire sans morphologie précise.

Dans la troisième, appelée « moignons », les ébauches ont donné une partie de membre de l'importance d'un seul segment.

Dans cet ensemble, il faut tout d'abord tenir compte d'un certain nombre de résultats pour lesquels l'opération elle-même masque la réalité d'évolution du transplant. C'est ainsi que, dans le 4° groupe, où l'ébauche est nettement déterminée et la différenciation histologique déjà marquée,

et de la réaction de l'ébauche à l'expérimentation. Il eût été sans intérêt pour les résultats et plus compliqué pour leur compréhension d'augmenter le nombre des groupes considérés.

quelques cas ne fournissent, comme dans ceux des stades jeunes, qu'un simple bouton.

Cette déficience ne peut être imputable qu'à une influence opératoire, dont les facteurs importants sont les conditions de vascularisation et d'innervation.

En résumé, l'expérimentation conduit aux conclusions suivantes (1) :

Dans le 1^{er} groupe, l'ébauche est totalement indéterminée (exception pour quelques évolutions limitées, fournies par des transplants pris à des stades intermédiaires entre ceux de ce groupe et le suivant).

Dans le 2^e groupe, le bourgeon est morphologiquement déterminé. Chacune de ses moitiés susceptible de fournir un membre normal extériorise une potentialité totale plus grande que sa potentialité réelle. L'ébauche se présente comme un système equipotentiel.

Dans les 3^e et 4^e groupes, la détermination du bourgeon est réalisée préalablement à l'opération ; le processus de différenciation dans ses parties se précise. Progressivement le pouvoir régulateur disparaît.

Il est à noter que le pourcentage de résultats positifs (colonnes 5 et suivantes) est plus élevé pour les parties dorsales d'ébauches que pour les parties ventrales.

En conclusion, ainsi que je l'exprimais dans ma première Communication, au stade de bouton ($L < 1$), identique à celui utilisé par Tornier, la différence des résultats de cet auteur et des miens doit tenir à la différence des espèces employées (Alyte et Pélobate). Les apparences morphologiques des ébauches ne reflètent pas le même métabolisme.

Chez le Crapaud accoucheur, le stade correspondant, à celui du Pélobate dans l'expérience de Tornier, est représenté par les types du deuxième groupe, où $L = 1$.

C'est à cette étape, caractéristique de l'évolution de l'ébauche du membre, qu'il faut rechercher les conditions de production de formations multiples, dont je rendrai compte ultérieurement.

(1) Ces conclusions sont étendues et confirmées par 85 greffes d'ébauches entières ou partielles hétérotopiques, sur le flanc.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur les hormones sexuelles cristallisées retirées de l'urine des juments gravides.* Note de MM. A. GIRARD, G. SANDULESCO, A. FRIDENSON, C. GAUDEFROY et IR. J. J. RUTGERS, présentée par M. R. Fosse.

Nous avons mis en évidence ⁽¹⁾ dans les urines des juments gravides l'existence de deux nouveaux corps cristallins à caractère d'hormones, accompagnant la folliculine.

Nous avons poursuivi l'étude de ces trois substances.

Description cristallographique de l'équiline et de la folliculine (C. GAUDEFROY). — Les cristaux d'équiline (fig. 2) qui se déposent d'une solution

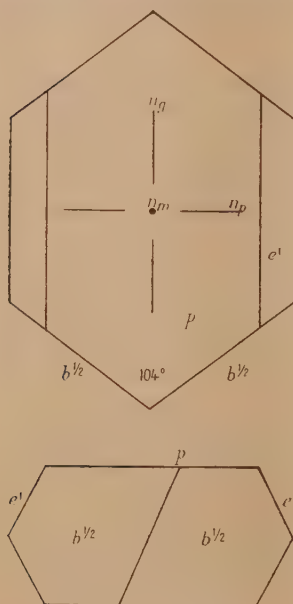


Fig. 1. — Folliculine, modification orthorhombique.

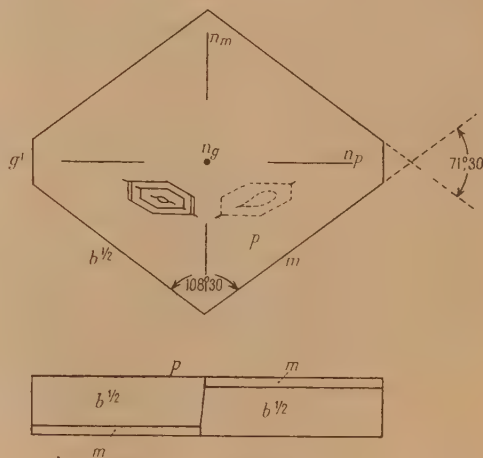


Fig. 2. — Équiline.

dans l'éther acétique sont transparents, fluorescents en violet clair dans l'ultraviolet de Wood, se présentent en paillettes ou en tables losangiques souvent tronquées aux angles aigus.

Ils sont du système orthorhombique avec l'hémiédrie énantiomorphe. Les faces observées sont $p\{001\}$ dominantes, $1/2 b^{1,2}$ ou $1/2 \{1\bar{1}1\}$ (sphénoïde inverse), $g^1\{010\}$, $m\{110\}$ petites et parfois $h^1\{100\}$.

⁽¹⁾ *Comptes rendus*, 194, 1932, p. 909.

Les principaux angles sont :

$$m : m = 108^{\circ}30' \pm 10' \quad \text{et} \quad m : b^{1/2} = 168^{\circ}33' \pm 10';$$

les paramètres sont $a : b : c = 0,720 \pm 0,005 : 1 : 2,88 \pm 0,01$.

Les indices de réfraction sont

$$\begin{aligned} n_g &= 1,705 \pm 0,005 && \text{suivant } Oz; \\ n_m &= 1,677 \pm 0,005 && \text{suivant } Ox; \\ n_p &= 1,534 \pm 0,003 && \text{suivant } Oy, \end{aligned}$$

bissectrice aiguë. L'angle apparent des axes est voisin de 70° .

Clivage h^1 distinct, fragile.

L'équiline se distingue de la folliculine par ses propriétés cristallographiques et optiques. Tandis que l'équiline n'est connue que sous la forme orthorhombique, la folliculine est dimorphe : monoclinique ⁽¹⁾ par précipitation dans l'alcool dilué, orthorhombique dans l'alcool méthylique pur. La modification monoclinique se transforme en l'orthorhombique par fusion ou sublimation.

La modification orthorhombique de la folliculine (*fig. 1*) se distingue de l'équiline d'abord par sa forme en tables épaisses hexagonales, biseautées sur deux de ses bords parallèles à une direction de symétrie.

Les faces observées sont : $p\{001\}$ dominantes, $e^1\{011\}$, $1/2 b^{1/2}$ ou $1/2 \{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}$ (sphénoïde inverse). Les paramètres sont :

$$a : b : c = 0,776 \pm 0,002 : 1 : 1,626 \pm 0,004.$$

Les indices sont : $n_g = 1,701 \pm 0,005$ suivant Ox ; $n_m = 1,615 \pm 0,003$ suivant Oz ; $n_p = 1,520 \pm 0,003$ suivant Oy .

Le signe optique est négatif comme pour l'équiline, mais l'angle apparent des axes optiques, voisin de 120° , ne permet pas de voir les pôles des deux axes à la fois comme dans l'équiline.

Enfin la folliculine orthorhombique a deux clivages p , h^1 distincts, tandis que l'équiline n'en a qu'un ⁽²⁾.

Équiline. — La formule de cette nouvelle hormone est très probablement $C^{18}H^{20}O^2$. Le corps, qui possède les mêmes groupements fonctionnels que la folliculine, s'en différencie au point de vue chimique par une double liaison supplémentaire mise en évidence par bromuration suivant la technique de Rosenmund.

⁽¹⁾ SLAWSON, *Journ. biol. Chem.*, **87**, 1930, p. 373.

⁽²⁾ Une description plus détaillée des deux corps sera faite dans un autre recueil.

Analyse (moyenne de 7 combustions) (RUTGERS) :

Trouvé : C pour 100, 80,07; H pour 100, 7,52. Calculé pour $C^{18}H^{20}O^2$: C pour 100, 80,55; H pour 100, 7,52.

Semi-carbazone : Aiguilles microscopiques (pyridine). F. 265-267° (corr.) (capill. immers. inst.). Très peu soluble dans l'alcool.

Oxime : Aiguilles prismatiques microscopiques (alcool dilué). F. 221-223° (corr.) en brunissant (tube capill. immers. inst.).

Dérivé benzoylé : Tablettes rectangulaires brillantes (alcool). F. 197-198° (corr.) (bain de mercure). Analyse (moyenne de deux combustions). Trouvé : C pour 100, 80,48; H pour 100, 6,55. Calculé pour $C^{25}H^{24}O^2$: C pour 100, 80,60; H pour 100, 6,50.

L'équiline est aisément sublimable dans le vide profond entre 170 et 200° et paraît posséder la même tension de vapeur que la folliculine.

Le spectre d'absorption dans l'ultraviolet est tout à fait analogue à celui de la folliculine donné par Butenandt; il présente en solution alcoolique un maximum au voisinage de 2840 UA et un minimum au voisinage de 2500 UA. L'absorption augmente ensuite très rapidement dans l'ultraviolet.

Activité physiologique. — Pouvoir œstrogène sept fois inférieur à celui de la folliculine chez le rat adulte castré.

La nouvelle hormone provoque avec la même netteté l'ouverture prématurée du vagin des rats impubères suivant la technique de Doisy mais vis-à-vis de ce test particulier son activité est seulement inférieure de un tiers à celle de la folliculine.

Par des cristallisations répétées dans l'alcool méthylique des fractions les plus solubles et de faible pouvoir rotatoire (α)_D + 145° nous sommes parvenus à isoler à l'état de pureté une troisième hormone cristallisée qui semble répondre à la formule $C^{18}H^{20}O^2$ et serait ainsi un isomère de l'équiline, dont elle se différencie nettement par sa cristallisation en aiguilles et son pouvoir rotatoire spécifique faible (α)_D = + 128° (à 1 pour 100 dans le dioxane). Elle fond à 233° (corr.).

Elle fixe le brome avec moins de facilité que l'équiline. Elle se sublime sans altération. La semi-carbazone est remarquable par son aspect gélatineux, se résolvant finalement en très fines aiguilles microscopiques.

Nous proposons pour cette nouvelle hormone sous le nom d'hippuline.

Analyse : a. Subst., 4^{mg}, 798; CO₂, 14^{mg}, 178; H₂O, 3^{mg}, 212; Trouvé : C pour 100, 80,58; H pour 100, 7,49. b. Subst., 3^{mg}, 812; CO₂, 11^{mg}, 228; H₂O, 2^{mg}, 550. Trouvé : C pour 100, 80,32; H pour 100, 7,49. Calculé pour $C^{18}H^{20}O^2$: C pour 100, 80,55; H pour 100, 7,52.

L'activité œstrogène de l'hippuline est approximativement la même que celle de l'équiline.

BACTÉRIOLOGIE. — *L'action prolongée du chlorure de potassium entraîne un déplacement de l'optimum thermique des levures.* Note ⁽¹⁾ de M^{mos} EUDOXIE BACHRACH et JEANNE ROCHE, présentée par M. Charles Richet.

L'une de nous a indiqué antérieurement le fait curieux suivant. La culture prolongée d'une bactérie, le ferment lactique, en présence d'une forte dose de chlorure de potassium, entraîne un déplacement de l'optimum thermique de ce microorganisme. Ce déplacement se fait vers les hautes températures et est en fonction de la durée d'action du sel : élévation de 1° à 2° au bout d'un mois, de 5° à 6° au bout de 3 ans.

Nous nous sommes demandé si cette action du chlorure de potassium était spéciale à la bactérie lactique, ou si d'autres organismes unicellulaires réagissaient de la même manière.

Pour faire cette étude, nous nous sommes adressées à la levure.

Celle qui a servi à nos expériences est un *Saccharomyces* prélevé sur moût de poires.

Elle est sélectionnée à partir d'une seule cellule et cultivée sur eau de levure.

Partant de cette souche témoin, on en constitue une seconde qui est cultivée sur eau de levure additionnée d'une forte dose de KCl (100 pour 1000). Cette concentration de KCl ne permet dans les premiers jours qu'une très minime multiplication des cellules. Mais l'accoutumance est ensuite rapide.

L'optimum thermique est déterminé sur des souches cultivées en milieu bien aéré, par la numération des cellules dans les cultures faites à différentes températures. L'optimum obtenu est donc relatif à la multiplication cellulaire.

Les essais ont été effectués à deux époques différentes : 1° quand la souche intoxiquée avait subi l'action de KCl pendant 5 mois; 2° quand elle l'avait subie pendant 10 mois. Les deux souches, témoin et intoxiquée, sont comparées en les mettant toutes deux soit sur milieu témoin, soit sur milieu toxique.

Les résultats obtenus sur les deux milieux sont complètement concordants. La température optima de la souche témoin est, dans les deux

(1) Séance du 21 décembre 1931.

cas, 30°, tandis que l'optimum thermique de la levure intoxiquée par KCl est déplacé vers les hautes températures.

Le déplacement est de 2°,5 au bout de 5 mois, de 3° au bout de 10 mois.

CONCLUSION. — *Sous l'influence du chlorure de potassium une des propriétés biologiques de la levure se modifie, à savoir l'optimum thermique de multiplication.*

Tout comme dans le cas de la bactérie lactique, *la modification consiste en un déplacement de la température optima vers les hautes températures, et elle est fonction de la durée d'action du sel.*

Cette constatation faite sur deux microorganismes fort différents laisse supposer qu'il doit s'agir là d'un fait ayant une portée biologique assez générale.

BACTÉRIOLOGIE. — *Remarques sur le pouvoir bactéricide de l'argent métallique* ⁽¹⁾. Note ⁽²⁾ de MM. PH. LASSEUR, M. PIERRET, A. DUPAIX et C. MAGUROT, présentée par M. H. Vincent.

Lakhovsky ⁽³⁾ signale l'action des circuits oscillants ouverts sur les êtres vivants, et le 15 avril 1929 le même auteur ⁽⁴⁾ étudie la stérilisation de l'eau et des liquides par les circuits en métal en contact direct avec le liquide.

En 1931 Dienert et Étrillard essaient de stériliser l'eau à l'aide de spirales métalliques; mais les auteurs ne pensent pas pouvoir admettre « l'explication physique de M. Lakhovsky ».

L'un de nous (Pierret) proposa de rechercher si la forme du circuit pouvait avoir une influence sur la destruction des germes par les fils métalliques.

Dans cette Note, nous désirons résumer les essais que nous avons effec-

⁽¹⁾ Raulin (1870) a signalé l'action toxique des vases d'argent sur *Aspergillus niger*; c'est H. Vincent (1895) qui a, pour la première fois, étudié systématiquement le pouvoir bactéricide très actif de l'argent métallique.

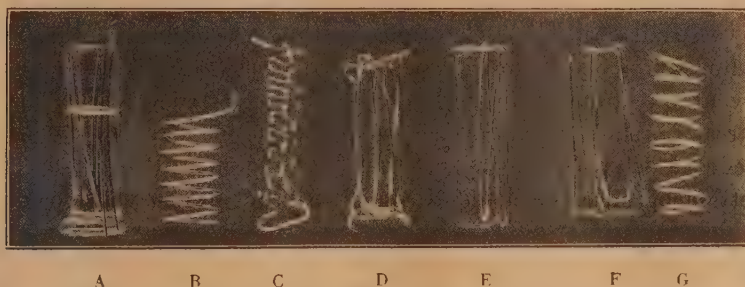
⁽²⁾ Séance du 7 mars 1932.

⁽³⁾ *Explication des effets thérapeutiques des circuits oscillants ouverts sur l'organisme des êtres vivants* (*Comptes rendus*, 188, 1929, p. 657).

⁽⁴⁾ *La stérilisation de l'eau et des liquides par les circuits en métal en contact direct avec le liquide* (*Comptes rendus*, 188, 1929, p. 1069).

tués d'octobre 1929 à février 1932. En raison des difficultés rencontrées, il a fallu tout d'abord rechercher une technique permettant d'obtenir dans la numération des germes une concordance satisfaisante. Les grandes lignes de cette technique seront exposées dans un prochain Mémoire.

Les essais ont porté sur des plastides de *B. coli communis*, *B. chlororaphis*, *B. prodigiosus* et *B. caryocyaneus*, mises en suspension dans divers liquides dispersifs (eau distillée, eau de rivière et solutions isotoniques). Le pH de ces liquides variait de 6,5 à 7,46. Suivant les expériences, les suspensions renfermaient de 20 millions à 10 milliards de germes au centimètre cube. L'argent a été employé sous forme de fil poli, neuf, mesurant $0^{\text{mm}},2$ ou $0^{\text{mm}},5$ de diamètre. Avec ces fils métalliques on a construit une série de dispositifs dont quelques-uns sont représentés dans la figure ci-dessous :



Nous n'avons comparé entre eux que les dispositifs réalisés avec une même longueur de fil de même diamètre. La stérilisation de l'argent a été effectuée par immersion dans l'alcool, le mélange alcool-éther et l'éther (¹). Pour les dispositifs mesurant 25^{mm} de hauteur et utilisant 200^{mm} de fil d'argent (voir la figure) le volume de suspension traitée était de $2^{\text{cm}^3},2$, le liquide arrivait à affleurer la partie supérieure du dispositif, sauf en B.

Nous avons rassemblé dans le tableau ci-dessous quelques-uns des résultats obtenus :

(¹) Récemment distillés

Désignation des systèmes.	Nombre de germes renfermés dans 1cm ³ de suspension ⁽¹⁾ . Expérience n° 1.	Désignation des systèmes.	Nombre de germes renfermés dans 1cm ³ de suspension ⁽¹⁾ . Expérience n° 2.
A.....	50,000 000	B.....	3 950 000
G.....	807 840	C.....	988 500
Témoin....	10 500 000 000	D.....	3 915 000
		E.....	500 000
		F.....	513 000
		G.....	919 000
		Témoin....	45 108 000

Dans l'expérience n° 1, le pouvoir bactéricide de l'argent employé sous forme d'hélice à spires circulaires (dispositif G) est supérieur à celui de l'argent découpé en filaments rectilignes assemblés sur un fragment de tige de verre (dispositif A). Cette observation est conforme à l'hypothèse de Lakhovsky. Il est à noter cependant que ces différences d'action ne s'observent que pour des temps de contact assez courts, variant de 2 à 7 heures. Lorsque le contact se prolonge, l'action bactéricide des deux systèmes est à peu près la même. De plus, les différences d'action ne peuvent être nettement mises en évidence qu'en utilisant des suspensions de concentration convenable.

Dans l'expérience n° 2, le dispositif G ne jouit pas de propriétés bactéricides plus élevées que celles des dispositifs à parties rectilignes. Il y a plus, le circuit B possède un nombre de spires, une masse métallique et une surface identiques à ceux du circuit G; mais, en raison de sa faible hauteur, il n'atteint pas la partie supérieure de la colonne liquide. Or le circuit B détruit un nombre de germes beaucoup plus petit que le circuit G. D'ailleurs, lorsqu'avec une même longueur de fil on réalise des circuits de même nombre de spires et de même hauteur, on constate que l'action des systèmes considérés est fonction du diamètre du fil d'argent employé.

En résumé, l'identité des pouvoirs bactéricides des dispositions C, E, F, G prouve que la forme du circuit employé ne joue aucun rôle dans les expériences considérées. Les différences d'action entre ces dispositifs et les dispositifs A, B et D semblent tenir à une inégale répartition du métal au sein du liquide dispersif.

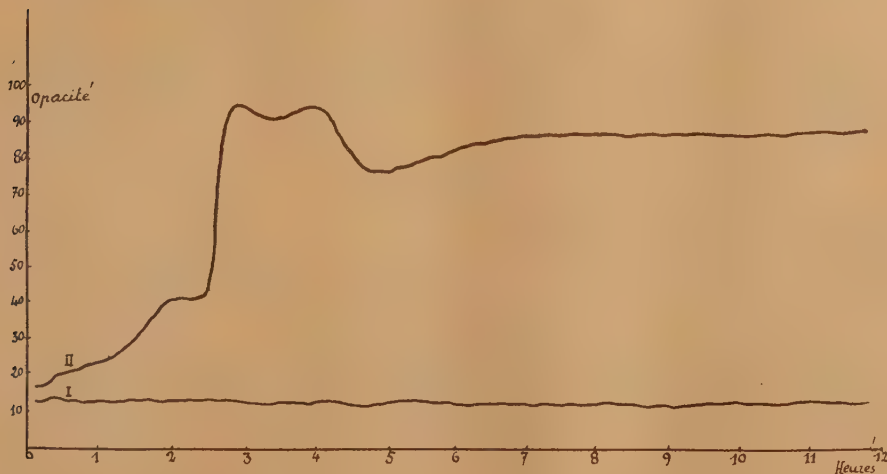
(¹) Après 6 heures de contact.

BACTÉRIOLOGIE. — *Contribution à l'étude de la multiplication microbienne* (*Bacterium coli*). Note de M. MICHEL FAGUET, présentée par M. G. Urbain.

La multiplication microbienne a été étudiée en utilisant l'opacité progressive d'un bouillon de culture ensemencé avec un microbe quelconque (*Bacterium coli*).

Cette opacité a été déterminée au moyen d'une cellule photo-électrique montée dans une étuve réglée à 37°. Le faisceau lumineux provenant d'une source monochromatique, d'intensité constante, traverse le bouillon avant de frapper la cellule. Cette dernière enregistre les variations d'opacité et, de ce fait, celle de la multiplication des microbes.

Le spot du galvanomètre qui enregistre les variations du courant de la cellule, les inscrit sur un papier sensible fixé sur un tambour faisant une rotation complète en 12 heures.



Les deux courbes que nous donnons ici représentent, l'une presque horizontale, l'inscription pendant 12 heures de l'intensité du courant de la cellule en utilisant un bouillon aseptique, l'autre montante, l'inscription pendant le même temps de l'intensité de ce courant dans le cas où le bouillon a été ensemencé avec du *Bacterium coli*. L'étuve était réglée à 37°.

MÉDECINE EXPÉRIMENTALE. — *Transmission expérimentale au Singe d'une encéphalo-myélite disséminée humaine*. Note de MM. C. JONESCO-MIHAIEȘTI, D. NOICA et B. WISNER, présentée par M. E. Roux.

Jonesco-Mihaiești a eu l'occasion d'observer trois cas d'encéphalo-myélite disséminée progressive (*Société roumaine de Biologie*, séance du 4 février 1932). Un de ces malades a succombé le 27 février dernier.

A l'autopsie, pratiquée le lendemain matin, nous n'avons pas trouvé de lésions macroscopiques appréciables dans les organes abdominaux et thoraciques.

Les méninges étaient très hyperhémisées, l'encéphale et la moelle très œdématisés. Le névraxe en entier offrait une consistance dure, sans présenter de foyers inflammatoires appréciables à l'œil nu.

Lesensemencements pratiqués avec le liquide ventriculaire sont restés stériles.

Nous avons fait les expériences suivantes :

Nous avons utilisé dans nos expériences du liquide céphalorachidien prélevé à deux reprises (le 1^{er} et le 18 février) pendant la vie par ponction lombaire, de même que de l'émulsion de tissu nerveux recueilli aseptiquement à l'autopsie.

1° L'inoculation du liquide céphalo-rachidien prélevé pendant la vie reproduit la maladie humaine chez le singe.

Mac. Cynomolgus 190, reçoit par voie intracérébrale le culot de centrifugation de 20^{cm}³ de liquide (très pauvre en cellules) le reste étant introduit dans la cavité péritonéale. Neuf jours après, il manifeste des tremblements généralisés; paresse prononcée surtout du membre inférieur gauche; apathie; mouvements hésitants; somnolence. Hypothermie. Meurt le 11^e jour après l'inoculation.

Ensemencements du sang du cœur et du cerveau : stériles. Pas de lésions macroscopiques visibles. Hyperhémie et œdème du névraxe.

2° La maladie décrite ci-dessus a été reproduite également par l'inoculation d'émulsion de tissu nerveux provenant du *Cynomolgus* 190.

La période d'incubation devient plus courte dans la suite par les passages de Singe à Singe (7, 5, 3 et 2 jours). Les phénomènes morbides gagnent en gravité. Quatre passages ont pu être effectués jusqu'à présent et semblent pouvoir être continués.

3° L'émulsion virulente filtrée (bougie Chamberland L₃) semble ne pas pouvoir reproduire la maladie. Deux *Cynomolgus* (Cyn. 178 et Cyn. 183) inoculés avec du filtrat n'ont rien présenté 20 jours après l'inoculation.

4° Les inoculations pratiquées avec de l'émulsion de tissu nerveux prélevé à l'autopsie du malade St., se sont montrées très actives. Un *Cynomolgus* (n° 150) inoculé le 29 février fait une encéphalo-myélite très caractéristique 48 heures après l'inoculation. La maladie est en cours d'évolution.

5° De toutes les espèces utilisées, le *Mac. Cynomolgus* seul nous a donné jusqu'à présent des résultats positifs. Les *Rhesus* et les *Hamadryas* ne semblent pas être réceptifs.

6° Tous les essais de culture que nous avons pratiqués jusqu'à présent sont restés négatifs. Quelles que soient les méthodes de coloration employées, aucun microorganisme n'a pu être mis en évidence sur coupes.

L'étude des altérations histopathologiques est en cours.

Conclusions. — Le liquide céphalo-rachidien et le tissu nerveux de certains malades atteints d'encéphalo-myélite disséminée progressive renferment un virus pathogène pour le *Mac. Cynomolgus*.

Introduit par voie intracérébrale, ce virus provoque chez ces singes une encéphalo-myélite aiguë transmissible en série à évolution généralement fatale.

CHIMIE PATHOLOGIQUE. — *L'âge et les anti-fixateurs du calcium.* Note de MM. G. MOURIQUAND, A. LEULIER et M^{lle} WEILL, présentée par M. Charles Richet.

La clinique nous a démontré que certaines ostéopathies infantiles (rachitiques ou rachitiformes) résistaient aux fixateurs du Ca les plus actifs (huile de foie de morue, ultraviolets, ergostérine irradiée, etc.) comme si, dans ces cas, les os ou les humeurs possédaient des propriétés ou des substances anti-fixatrices du Ca.

Cette constatation nous a conduit à l'étude expérimentale de ces anti-fixateurs (¹), elle nous a permis d'établir le rôle anti-fixateur de l'adrénaline,

(¹) G. MOURIQUAND, A. LEULIER, BERNHEIM et M^{lle} WEILL, *Recherches sur les anti-fixateurs du calcium* (*Presse médicale*, 39, XLII, 27 mai 1931, p. 769).

du sirop iodotannique, du strontium (confirmation des expériences de Lehnerdt), du magnésium (G. Mouriquand, Leulier et M^{me} Roche), du calcium (G. Mouriquand, Leulier, Bernheim et M^{lle} Weill), substances qui possèdent à côté de ce pouvoir antifixateur un véritable pouvoir défixateur ainsi qu'il résulte de l'étude des bilans calciques (avec M^{me} Roche).

Nous nous sommes demandé dans quelle mesure l'âge du sujet favorisait l'action de ces antifixateurs. Nous avons surtout choisi, pour résoudre ce problème, le strontium, comme étant un des antifixateurs à action la plus constante.

Pour apprécier cette action nous avons donné simultanément à des rats jeunes (30 à 50^e), à des rats préadultes (80 à 120^e), à des rats adultes (au-dessus de 160^e) le régime 85 + 2 pour 100 de carbonate de Str. (avec comme témoins des rats au régime 85 et au régime du chenil) (tous vivant à l'obscurité).

A. Au 30^e JOUR de l'expérience on constatait : 1^o chez les rats jeunes au régime 85 un rachitisme moyen (anatomo-clinique et radiographique) avec 37,28 pour 100 de cendres des os; au régime 85 + 2 pour 100 de Str., un rachitisme intense avec 30 pour 100 de cendres des os; au régime du chenil, pas de rachitisme avec 43,96 pour 100 de cendres.

2^o Chez les préadultes : au régime 85, pas de rachitisme anatomo-clinique ni radiographique, cendres 41,97 pour 100; au régime 85 + Str., rachitisme intense, cendres 34,86 pour 100; au régime du chenil, pas de rachitisme, cendres 45,25 pour 100.

3^o Chez les adultes : au régime 85, pas de rachitisme, cendres 45,53 pour 100; au régime 85 + Str., pas de rachitisme, cendres 52,50 pour 100; au régime du chenil, pas de rachitisme, cendres 52,40 pour 100.

B. Au 56^e JOUR :

1^o Chez les rats jeunes : au régime 85, pas de rachitisme, cendres 38,11 pour 100; au régime 85 + Str., rachitisme intense, cendres 29 pour 100; au régime du chenil, pas de rachitisme, cendres 45,65 pour 100.

2^o Chez les préadultes : au régime 85, pas de rachitisme, cendres 46,8 pour 100; au régime 85 + Str., rachitisme très net, cendres 41,96 pour 100; au régime du chenil, pas de rachitisme, cendres 47,3 pour 100.

3^o Chez les adultes : au régime 85, pas de rachitisme, cendres 51,7 pour 100; au régime 85 + Str., pas de rachitisme, cendres 49,4 pour 100; au régime du chenil, pas de rachitisme, cendres 52,10 pour 100.

Il résulte de ces faits que les sujets jeunes, sensibles à l'action rachitigène du régime 85, sont extrêmement sensibles à l'action antifixatrice du strontium qui aggrave considérablement les lésions du type rachitique.

Les sujets préadultes (correspondant à l'adolescence) sont insensibles ou

peu sensibles à l'action rachitigène du régime 85, mais restent très sensibles à l'action antifixatrice du strontium.

Les *sujets adultes*, insensibles à l'action du régime 85, paraissent également échapper, tout au moins dans une très large mesure, à l'action antifixatrice du strontium.

Tout se passe donc comme si les os avaient une grande sensibilité à l'action des antifixateurs (nous avons incidemment vérifié le fait pour le Mg et le Ca) chez le sujet jeune et préadulte (période de croissance) et devenaient insensibles ou peu sensibles à leur action à l'âge adulte, comme s'ils avaient acquis à ce moment (dans les conditions précisées) la maîtrise de leur calcium.

Ces faits expérimentaux sont propres à éclairer certains faits cliniques.

La séance est levée à 16^h 25^m.

A. Lx.

ERRATA.

(Séance du 28 décembre 1931.)

Note de MM. *Hikvichi Shiba* et *Tokunosuké Watanabé*, Les structures des cristaux de northupite, de northupite bromée et de tychite :

Page 1423, lignes 2 et 3, *au lieu de* la symétrie propre D_3 dans le cas de T_h^4 et O^4 , ou D_{3d} dans le cas de O_h^4 , *lire* la symétrie propre C_{3v} dans le cas de T_h^4 et D_3 dans le cas de O^4 , ou D_{3d} dans le cas de O_h^7 .

(Séance du 15 février 1932.)

Note de M. *E. Calvet*, Vitesses et chaleurs de saponification des amides :

Page 612, ligne 5 en remontant, *au lieu de* $\text{Log } k_{17} = 2,52204$, *lire* 2,52504, pour la dichloracétamide; ligne 4 en remontant, *au lieu de* $k_{17} = 1,110$, *lire* 1,110 et *au lieu de* $K_{17} = \text{env. } 10^{-3}$, *lire* env. 10^{-1} , pour la trichloracétamide.

(Séance du 22 février 1932.)

Note de M^{me} *Irène Curie* et M. *F. Joliot*, Effet d'absorption de rayons γ de très haute fréquence par projection de noyaux légers :

Page 710, ligne 11, *au lieu de* $\text{Po} + \text{Be}$, *lire* $\text{Po} + \text{Bore}$.

Note de M. *E. Vellinger*, Le pouvoir rotatoire de quelques acides aminés en fonction de l'acidité (pH) :

Page 718, ligne 15, *au lieu de* pylocarbène, *lire* pylocarpine; ligne 22, rectifier la formule sous la forme suivante :

$$[\alpha]_t = \frac{[\alpha]_{a-}}{1 + \frac{H}{K_1} + \frac{K_2}{H} + \frac{H^2}{K_1 K'_B}} + \frac{[\alpha]_{a-}}{1 + \frac{H}{K_2} + \frac{H^2}{K_1 K_2} + \frac{H^3}{K_1 K'_2 K'_B}} + \frac{[\alpha]_{c+}}{1 + \frac{K'_B}{H} + \frac{K_1 K'_B}{H^2} + \frac{K_1 K_2 K'_B}{H^3}} + \frac{[\alpha]_r}{1 + \frac{H}{K'_B} + \frac{K_1}{H} + \frac{K_1 K_2}{H^2}}$$

Page 719, Tableau I, *au lieu de* glutominique, *lire* glutaminique.